

**THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN GIPS- UND PHOSPHATGEBUNDENEN
EINBETTMASSEN**

Otto Springer

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0029

Aus der
Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik
(Direktor: Prof.Dr.E.Kraft)
der Universität München

THERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GIPS- UND
PHOSPHATGEBUNDENEN EINBETTMASSEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
verfaßt und einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Otto Springer
München

1974

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität München

Berichterstatter: Prof. Dr.Dr. Peter Fuchs

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Eberhard Sonnabend

Prof. Dr. Ewald Kraft

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Spann

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Februar 1975



Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Problemstellung und Zielsetzung	3
3. Meßverfahren	5
4. Untersuchte Materialien und deren chemische Analyse	8
4.1 Bayer DC	8
4.2 Kerr Luster Cast	8
4.3 Aurovest	9
4.4 Deguvest HFG	10
5. Abbindeexpansion	11
5.1 Versuchsdurchführung	11
5.2 Ergebnisse	12
5.2.1 Bayer DC	12
5.2.2 Kerr Luster Cast	17
5.2.3 Aurovest	19
5.2.4 Deguvest HFG	22
6. Thermische Expansion	24
6.1 Versuchsdurchführung	24
6.2 Ergebnisse	24
6.2.1 Vorversuche	24
6.2.2 Bayer DC	27
6.2.3 Kerr Luster Cast	32
6.2.4 Aurovest	35
6.2.5 Deguvest HFG	41
7. Diskussion der Ergebnisse	43
7.1 Abbindeexpansion	43
7.1.1 Gips haltige Einbettmassen	43
7.1.2 Phosphatgebundene Einbettmassen	44
7.1.3 Angaben der Hersteller	45
7.2 Thermische Expansion	46
7.2.1 Gipsgebundene Einbettmassen	46
7.2.2 Phosphatgebundene Einbettmassen	47
7.2.3 Reproduzierbarkeit	48
7.2.4 Herstellerangaben	48
8. Zusammenfassung der Arbeit	49
Literatur	51

1. Einleitung

Einbettmassen dienen in der zahnärztlichen Gußtechnik dazu, Gußformen herzustellen, die es ermöglichen, modellierte Wachs-kronen, Wachsbrücken usw. formgetreu in Metall wiederzugeben. Der Erfolg einer prothetischen Versorgung des Kauorgans hängt zu einem nicht unerheblichen Teil davon ab, wie genau diese Wiedergabe gelingt.

Beim Vergießen von Metallen tritt nach dem Einfüllen der Metallschmelze in die Hohlform eine Volumenverringerung des Gußobjektes ein, die sich zusammensetzt aus der Erstarrungs-kontraktion beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand und aus der thermischen Kontraktion beim Abkühlen vom Solidus-punkt zur Raumtemperatur. (2,7,17,22,23,25,27,28,30)

Diese Schwindung, die für zahnärztliche Zwecke ausreichend untersucht ist, muß zur Erzielung eines genauen Gusses ausgeglichen werden. Dabei wird die Erstarrungsschwindung, die ca. 5 Vol-% beträgt (17), dadurch überwunden, daß man mit Metall-überschuß gießt und ein Reservoir anlegt, aus dem die zuerst erstarrenden Teile des Gusses flüssiges Metall nachziehen können.

Schwieriger ist der Ausgleich der thermischen Kontraktion der Legierungen. Ihre Größe wird in der Literatur unterschiedlich angegeben: WEIKART (27) spricht von 1,25 %-lin.; der Arzneimittelausschuß der SSO (1) datiert sie mit 1,3 - 1,6 %-lin.; nach WAGNER (30) beträgt sie 1,5 - 1,7 %-lin.; GEHRE (7) ermittelte für Gold-Platin- und Silber-Palladium-Legierungen eine feste Schwindung von 1,8 - 2,0 %-lin. Nach neueren Mes-sungen von HENNING (10) beträgt die thermische Kontraktion der Legierung Herador 1,9 %-lin., bei der Legierung Maingold 1,8 %-lin. (s. Abb. 1)

Nach WEIKART (27,28) wie auch nach VOSS (26) genügt jedoch der exakte Ausgleich des Metallschwundes allein noch nicht. WEIKART fordert für die Aufnahme des Befestigungszementes zwischen Gußkörper und Stumpf noch eine Spaltbreite von durch-schnittlich 30 µ. Er errechnete z.B., daß bei einem Stumpf-durchmesser von 10 mm der Metallschwund zur Erzielung der obengenannten Spaltbreite zu 130 % kompensiert, also über-

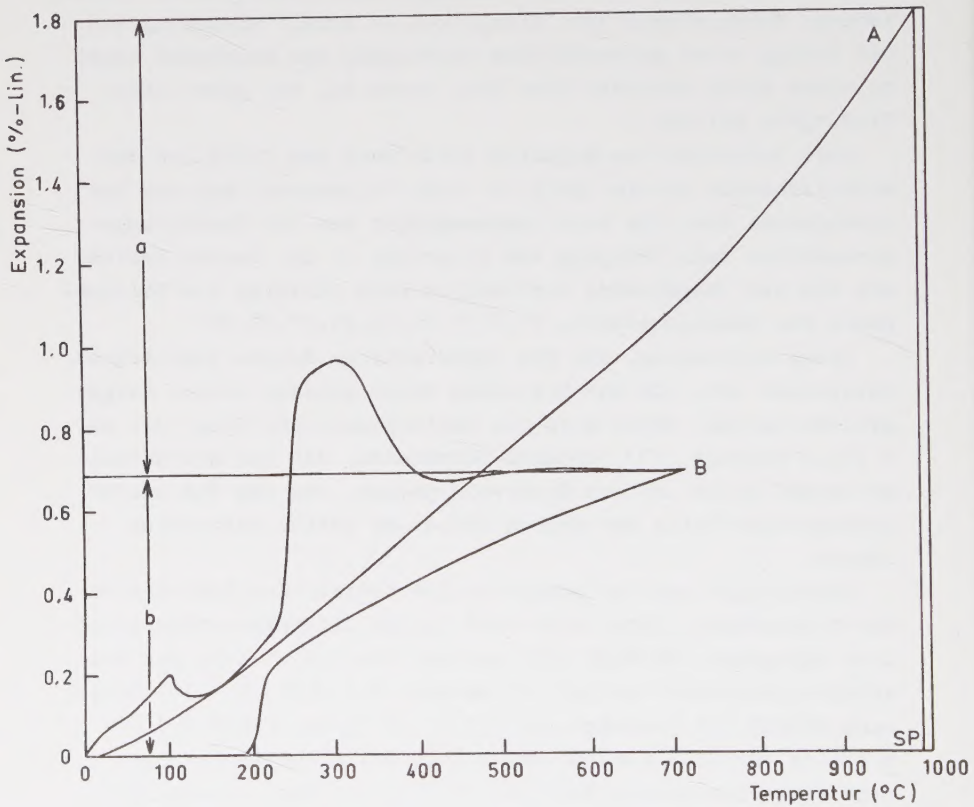


Abb. 1: Thermische Kontraktion von Maingold (A) im Vergleich zur thermischen Expansion von Bayer DC (B).

$a = \left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)$ Einbettm. von Bayer DC zum Zeitpunkt des Metall-einflusses in die Gußform.

$b = \left[\left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{\text{Metall}} - \left(\frac{\Delta l}{l} \right)_{\text{Einbettm.}} \right] \cdot 100 =$ der durch die thermische Expansion der Einbettmasse nicht kompensierte Anteil der thermischen Kontraktion von Maingold.

SP = Soliduspunkt von Maingold.

kompensiert werden muß. Wenn wir diese Überlegungen berücksichtigen, benötigen wir für die Herstellung von MOD-Füllungen und Kronen Einbettmassen, die die Wachsform zum Zeitpunkt des Gießens um mehr als 2,0 %-lin. expandieren.

Zum Ausgleich der thermischen Kontraktion des Metalles wurden in der Vergangenheit die unterschiedlichsten Verfahren angegeben, wie die Wachsexpansionstechnik oder die hygroskopische Expansion (15,22,23) der Einbettmassen. Diese Techniken ließen jedoch sowohl in bezug auf die Anwendung als auch in bezug auf die erzielten Resultate viele Wünsche offen und werden heute kaum noch angewandt. Als sicherste und einfachste Lösung hat sich jene erwiesen, die Metallkontraktion mittels der Abbinde- und der thermischen Expansion der Einbettmasse zu kompensieren.

2. Problemstellung und Zielsetzung

Für den Ausgleich der Metallkontraktion durch die Expansion der Einbettmasse läßt sich folgende allgemeine Forderung aufstellen: Die prozentuale, lineare Metallkontraktion beim Abkühlen vom Soliduspunkt (SP) zur Raumtemperatur (RT) muß kleiner oder gleich sein der prozentualen, linearen Expansion der Einbettmasse beim Erwärmen von der Raumtemperatur (RT) auf die Vorwärmtemperatur (VT). Die Formel lautet folgendermaßen:

$$\left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)_{\text{Metall}}^{T = RT/SP} \leq \left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)_{\text{Einbettm.}}^{T = RT/VT}$$

Am Beispiel von Maingold (Abb. 1) und einer gipsgebundenen Einbettmasse heiße dies dann:

$$\left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)_{\text{M}}^{T = 20/990^{\circ}\text{C}} \leq \left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)_{\text{E}}^{T = 20/700^{\circ}\text{C}}$$

Um diese formelmäßig aufgestellte Forderung zuverlässig zu erfüllen, müssen die Expansionswerte der Einbettmassen stets gleich bleiben. Für $\left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)_{\text{E}}$ gilt außerdem noch folgende Beziehung:

$$\left(\frac{\Delta l}{l} \cdot 100 \right)_{\text{E}} = \sum (\text{Abbindeexpansion} + \text{Thermischer Expansion}).$$

Eine Untersuchung des linearen Dimensionsverhaltens von Einbettmassen muß deshalb sowohl die Abbindeexpansion als auch die thermische Expansion der Einbettmasse berücksichtigen.

Es sind eine Reihe von Faktoren bekannt, die die Expansion der Einbettmasse beeinflussen können. Solche sind: das Verhältnis Flüssigkeit/Pulver beim Anrühren, die Wassertemperatur sowie der Ionengehalt des Wassers. Ferner chemische Zusätze, die Anrührzeit, die Zusammensetzung der Einbettmasse, das Alter der Einbettmasse und andere Faktoren mehr (22,23). REHBERG (20) stellte fest, daß auch die Zeit zwischen Erhärtung und Vorwärmung und die Vorbehandlung der erhärteten Einbettmasse vor dem Erwärmen (z.B. Lagern in feuchter oder trockener Atmosphäre) einen Einfluß auf die thermische Expansion haben. Diese Tatsache wurde bei unseren Versuchen berücksichtigt. PRENZ (18) schließlich gibt an, daß durch das Anrühren im Vakuum die Abbindeexpansion von gipsgebundenen Einbettmassen stark verringert wird, die thermische Expansion sich jedoch etwas erhöht.

Die vorliegende Arbeit hat sich die Aufgabe gestellt, exakte Expansionsmessungen an vier in der Bundesrepublik Deutschland gebräuchlichen Einbettmassen (zwei sog. phosphatgebundene und zwei sog. gipsgebundene Einbettmassen) durchzuführen. Die Fragestellung lautete:

- a) Können mit diesen Einbettmassen reproduzierbare Expansionswerte erzielt werden?
- b) Ist die in der Praxis übliche Aufheizgeschwindigkeit richtig gewählt?
- c) Inwieweit sind die Angaben der Hersteller richtig, die bisher ohne genormte Meßmethoden ermittelt wurden?

FINGER (4) stellte in diesem Zusammenhang erst kürzlich eine Methode zur thermoanalytischen Untersuchung von Einbettmassen vor. Seine Arbeit zeigt jeweils eine Messung der thermischen Expansion an drei Einbettmassen mit einem älteren Gerät, das über die Probenlänge eine Temperaturdifferenz von 50°C zuläßt. Messungen über die Abbindeexpansion führte er jedoch nicht durch.

3. Meßverfahren

Für unsere Messungen benutzten wir das neuentwickelte Dilatometer TMA 500 kombiniert mit dem Meß- und Steuergerät TA 500 S der Fa. Heraeus. Abbildung 2 zeigt das Funktionsschema der Meßanordnung.

Im Dilatometer wandelt ein induktiver Wegaufnehmer die mechanische Verschiebung des Stempels, die z.B. durch Expansion des Probestäbchens zustande kommt, in ein elektrisches Signal um. Über einen Verstärker wird diese Spannung auf der Y-Achse des Schreibers aufgetragen. Das Gerät erreicht dabei maximal eine Auflösung von $0,1 \mu\text{m}$ auf 1 cm Schreiberausschlag.

Die Probestäbchen (bis zu 9 mm $\varnothing$ und 50 mm Länge) stehen vertikal in dem aus getemperten Quarzglas hergestelltem Probenträgersystem. Bei älteren Dilatometern lag das Probenstäbchen horizontal auf zwei Rollen. In diesen horizontalen Dilatometern drückt eine Feder den Stempel gegen die Probe, die Federkraft von 20 g und mehr muß die Lager- und Haftreibungskräfte überwinden. Dies kann die Kurve verfälschen, wenn sich die Probe unter dem Stempeldruck deformiert. Bei der vertikalen Konstruktion, wie sie in unserer Meßanordnung angewandt wurde, kann der Stempel druckfrei auf die Probenfläche aufgesetzt werden. Hier wird das Stempelgewicht von einer Feder kompensiert, so daß der Stempel schwebt. Dies ermöglichte uns die Messung der Abbindeexpansion, da bei einer Gewichtsauflage der Stempel bis zum Grund in die frisch angerührte Einbettmasse eingesunken wäre. Auf dem Teller am oberen Ende des Stempels können jedoch auch Gewichte zwischen 0 und 50 g aufgelegt werden.

Nach HENNING (11) ist die Genauigkeit der Messung sehr stark abhängig von der Homogenität der Probentemperatur. Bei klassischen Rohröfen, wie sie z.B. von FINGER (4) verwandt wurden, ergaben sich aufgrund von Wärmeverlusten der Randbereiche Temperaturabweichungen über die Probenlänge von 50 mm bis zu 50° . Die Wärmeverluste sind umso größer, je höher die Temperatur ist. In dem von uns benutzten Dilatometer ist dieses Problem durch einen Dreizonenofen gelöst, in dem die einzelnen Zonen

getrennt geregelt werden. Die Mittelzone wird über den Programmgeber, den Sollwertgeber und den Regler mit einer vorgegebenen Aufheizgeschwindigkeit zwischen 0,1 und 20°/min geregelt. Die Randzonen werden über die Differenz der Temperatur von Mittel- und Randzone geregelt. Ihre Temperatur wird gegenüber der Mittelzone angehoben, um den höheren Wärmeabfluß auszugleichen. Mit dieser einfachen Schaltung erreicht das Gerät ein Ofenprofil von kleiner $\pm 3^{\circ}\text{C}$ über Probenlängen von 50 mm. Das Profil ist im Temperaturbereich von 20 bis 1000°C stabil.

Die Probestemperatur (Meß T), die durch ein Thermoelement (NiCr-Ni) in der Probe (Abb. 2+3) gemessen wird, wird über einen Endverstärker auf die X-Achse des Schreibers aufgetragen. Die enge Koppelung des Thermoelementes mit der Probe ist dabei sehr wichtig für die Genauigkeit der Messung. Bei unseren Versuchen wurde sie dadurch erreicht, daß die Probestäbchen angebohrt wurden (Abb. 3) und das Thermoelement mit Einbettmasse in diese Bohrung eingebettet wurde. Bei älteren Geräten, bei denen das Thermoelement neben der Probe liegt, werden die einzelnen Peaks erst verzögert aufgezeichnet. So ist in der bereits zitierten Veröffentlichung von FINGER (4) in seiner Abbildung 4 eine Luster Cast Expansionskurve dargestellt, deren erster Peak bei 155°C liegt, während er, wie unsere Messungen ergaben, bei 100°C (vgl. Abb. 17+18) liegen müßte. Wahlweise kann anstelle der Probestemperatur die Zeit auf der X-Achse aufgezeichnet werden, was bei den Messungen der Abbindeexpansion notwendig war.

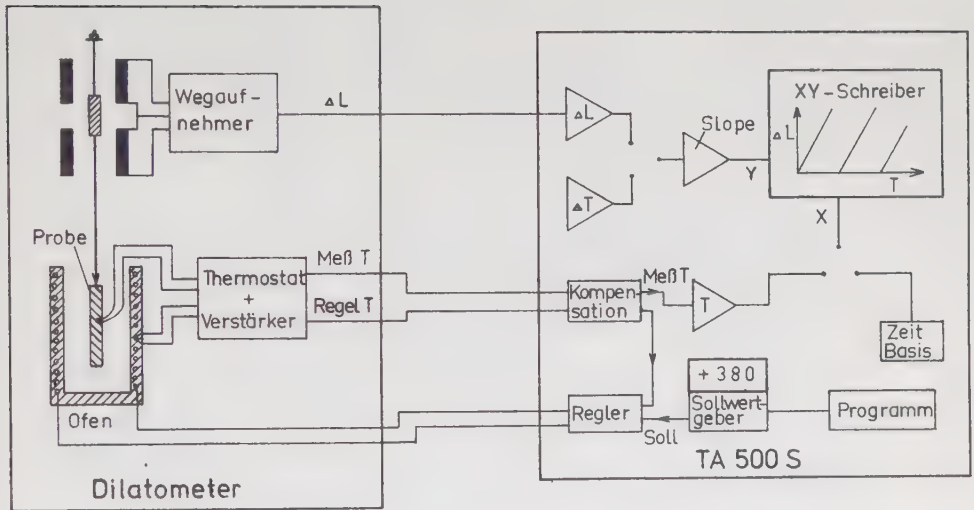


Abb. 2: Funktionsschema der Meßanordnung. Erläuterungen siehe im Text

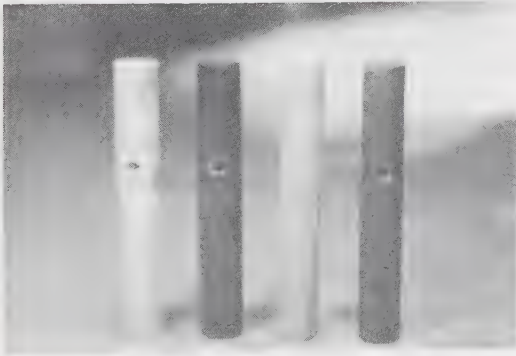


Abb. 3: Fertiggestellte Probestäbchen. Die Bohrung dient der Aufnahme des Thermoelements.

4. Untersuchte Materialien und deren chemische Analyse

Für die Untersuchungen wurden folgende vier Einbettmassen ausgewählt:

Bayer DC
Kerr Luster Cast
Aurovest
Deguvest H.F.G.

Die genannten Einbettmassen waren nach Angaben des Depots nicht älter als ein Jahr.

4.1. Bayer DC

Bayer DC ist eine gipsgebundene Einbettmasse. Sie wird in Pulverform geliefert und muß mit destilliertem Wasser angerührt werden. Die Wassermenge läßt sich nach Herstellerangaben variieren.

Die chemische Analyse¹⁾ des Pulvers ergab folgende Werte:

49,97 %	SiO ₂	
14,06 %	Ca	> $\hat{=}$ 48 % CaSO ₄
10,80 %	S	
0,28 %	Na	> $\hat{=}$ ca. 0,59 % NaCl
0,31 %	Cl	
0,23 %	C	
0,34 %	H	
1,52 %	H ₂ O	

Wie die durchgeführten Dilatationsmessungen zeigten, (vgl. 6.2.1) besteht der SiO₂-Anteil fast ausschließlich aus Cristobalit. Auffallend ist der hohe Zusatz von NaCl, das nach HEHRING (8) die thermische Expansion der Einbettmasse erhöhen und die Abbindeggeschwindigkeit beschleunigen soll.

4.2 Kerr Luster Cast

Luster Cast ist wie Bayer DC eine gipsgebundene Einbettmasse. Auch sie ist pulverförmig und wird mit destilliertem

¹⁾ Die chem. Analysen wurden durchgeführt im Mikroanalytischen Laboratorium Franz Pascher Bonn.

Wasser angerührt. Die chemische Analyse des Pulvers brachte folgendes Ergebnis:

68,13 %	SiO ₂	
8,28 %	Ca	$\left. \begin{array}{l} > \\ \hat{=} \end{array} \right\} \hat{=} 28,4 \% \text{ CaSO}_4$
6,11 %	S	
1,24 %	C	
0,20 %	H	
1,42 %	H ₂ O	

Der SiO₂-Anteil besteht auch hier bis auf Verunreinigungen aus α -Cristobalit. Auffallend ist hier der hohe Anteil an Kohlenstoff. Er soll in der Gußhohlform beim Erhitzen eine reduzierende Atmosphäre schaffen. Im Gegensatz zu Bayer DC wurde hier kein NaCl-Zusatz festgestellt.

4.3 Aurovest

Aurovest ist eine phosphatgebundene Einbettmasse. Der Hersteller liefert neben dem Pulver noch eine spezielle Anmischflüssigkeit. Nach KNISCHEWSKI (12) enthält diese Flüssigkeit Äthylsilikat ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_2\text{SiO}$), WEIKART (27) spricht von Kiesel-sol (wässrige Lösung von SiO₂). Die Bremer Goldschlägerei schreibt vor, daß die Flüssigkeit vor Gebrauch im Verhältnis 1 : 1 mit destilliertem Wasser verdünnt wird. Die verdünnte Anmischflüssigkeit enthält nach unserer Analyse 9,55 % Si und 0,14 % Na, ihr pH ist 9 - 10.

Für das Pulver ergab unsere Analyse:

74,27 %	SiO ₂	
0,81 %	N	$\hat{=} 1,04 \% \text{ NH}_4^+$
2,34 %	P	$\hat{=} 7,17 \% \text{ PO}_4^{3-}$
7,70 %	MgO	
1,36 %	C; 0,46 %	H.

Es sind also beide Reaktionspartner für die Phosphatverbindung (vgl. 5.2), das Magnesiumoxid und das Ammoniumphosphat in fester Zustandsform im Pulver enthalten. Der Kohlenstoffzusatz dient auch hier dazu eine reduzierende Atmosphäre in der Gußhohlform zu schaffen. Nach Angaben der Bremer Goldschlägerei sind von den 74,27 % SiO₂ 30 % Cristobalit, der Rest ist Quarz.

4.4 Deguvest H.F.G.

Deguvest ist eine phosphatgebundene Einbettmasse. Sie wird wie bei Aurovest mit einer mitgelieferten Anmischflüssigkeit angerührt. Die Anmischflüssigkeit kann jedoch zu Erzielung der jeweils gewünschten Expansion der Gußform verschieden verdünnt werden. Zu unseren Versuchen wurde die Deguvest-Flüssigkeit auf 75 % (= 3:1) verdünnt. Sie enthielt dann 12,63 % Si und 0,13 % Na. Der Natriumgehalt kann als Verunreinigung angesehen werden. Ihr pH betrug ca. 8.

Die Analyse des Pulvers ergab folgende Werte:

77,69 %	SiO ₂	
9,95 %	MgO	
1,29 %	N	$\hat{=}$ 1,66 % NH ₄ ⁺
3,05 %	P	$\hat{=}$ 9,35 % PO ₄ ³⁻
1,24 %	C	

Deguvest hat also von den Konzentrationen abgesehen dieselbe Zusammensetzung wie Aurovest.

5. Abbindeexpansion

5.1 Versuchsdurchführung

Für die Messung der Abbindeexpansion stellten wir zylindrische Hohlformen her. Sie hatten einen Innendurchmesser von 7 mm, waren mit 0,7 mm starker, angefeuchteter Pappe ausgekleidet und außen mit aufgerollter Aluminiumfolie verstärkt. Der Boden der Hohlform war mit einem Aluminiumplättchen verschlossen.

Es wurden jeweils alle Proben aus einer Packung hergestellt. (Ausnahme Deguvest H.F.G.; sie ist bereits portionsweise abgepackt) Die Einbettmassen wurden 60 sec unter Vakuum im Multivac 2 angerührt. Wir benutzten folgende Mischungsverhältnisse:

Bayer DC + Luster Cast: $W/P = 34 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ (W = destilliertes Wasser)

Aurovest: $F/P = 10,5 \text{ cm}^3/60 \text{ g}$ (F = Spezialflüssigkeit, die im Verhältnis 1:1 mit destilliertem Wasser verdünnt wurde)

Deguvest HFG: $F/P = 8,5 \text{ cm}^3/60 \text{ g}$ (F = HFG-Flüssigkeit auf 75% mit destilliertem Wasser verdünnt)

Die so angerührten Einbettmassen wurden in die Hohlform eingerüttelt und vertikal in den Probenhalter des Dilatometers gestellt. Der Meßstempel wurde sodann in die Probenmasse eingetaucht. Da das Gewicht des Meßstempels durch eine Feder kompensiert wird, (vgl. 3. Messverfahren) er also schwebt, reichen die Adhäsionskräfte zwischen feuchter Probenmasse und Meßstempel aus, den Stempel sowohl bei einer Kontraktion als auch bei einer Expansion mitzunehmen. Auf das Auflegen einer Glasplatte (Uhrglas), wie es der FACHNORMENAUSSCHUSS DENTAL (3) in seinem Normentwurf vorschlägt, und das Messen unter Gewichtsaufgabe (Anpreßdruck des Meßstempels) haben wir bewußt verzichtet, da die dadurch auftretenden Kräfte u.U. die Abbindeexpansion beeinflussen können.

Nach Abschluß der Messung wurde die zylindrische Hohlform entfernt und das entstandene Probestäbchen an der Seite des Stempeleindrucks bis zum tiefsten Punkt des Meßstempels plangeschliffen. Die Länge des so entstandenen Probestäbchens

wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen und als L_E (Länge nach der Messung) notiert. Durch Subtrahieren der Endexpansion, die das Dilatometer in μm angibt, von L_E erhält man dann L_A (Länge vor Beginn der Abbindeexpansion). L_A ist die Basis für die Berechnung der prozentualen Expansion.

5.2 Ergebnisse

Der Abbindeprozeß ist sowohl bei den gips- als auch bei den phosphatgebundenen Einbettmassen eine exotherme Reaktion, bei der Energie freigesetzt wird. Es wurden orientierende Messungen durchgeführt. Entsprechend der Abb. 4 wurde die Temperaturerhöhung während der Abbindezeit mit einem x,t-Schreiber registriert. Der Temperaturverlauf wird qualitativ in Abb. 4 a-d dargestellt. Die Fläche der Kurve entspricht der Reaktionswärme ($\int Tdt = \text{Reaktionswärme } Q$). Da die Wärmeverluste abhängig von den Oberflächen der verwendeten Muffeln sind, können die Reaktionswärmen nicht exakt bestimmt werden. Daher werden in Tab. 1 als Versuchsergebnisse die maximalen Temperaturen angegeben. Die Messungen wurden bei einer Raumtemperatur von 25°C durchgeführt.

5.2.1 Bayer DC

Die chemische Analyse zeigte, daß der Binder von Bayer DC (vgl. 4.1) aus Gips besteht. SiO_2 ist ein chemisch inerte, feuerfester Füllstoff. Eine Expansion während des Abbindens kann also nur durch den reagierenden Gips bewirkt werden.

Im folgenden soll die Volumenänderung des Gipsanteils mittels der Äquivalenzvolumina der Reaktionspartner Halbhydrat und Wasser und des Reaktionsproduktes Dihydrat berechnet werden:

	$(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Molekulargewicht	290,284	54,048	344,332
Spez.Gewicht (22)	2,75	0,997	2,32
Äquivalenzvol.	105,556	+ 54,211	148,405
		159,767	148,405

$$\text{Volumenänderung} = \left(\frac{148,405 - 159,767}{159,767} \right) \cdot 100 = - 7,11 \%$$

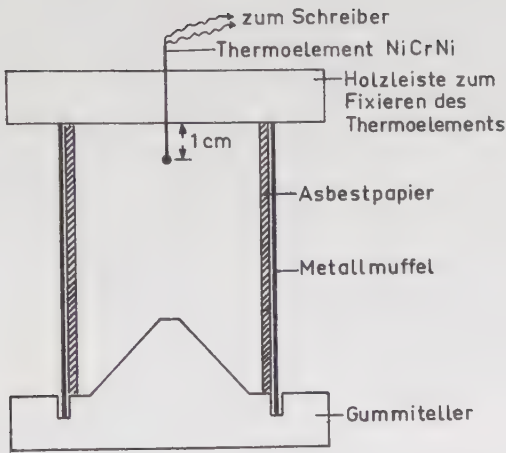


Abb. 4: Versuchsanordnung für die Messung der Temperaturerhöhung während des Abbindevorganges der untersuchten Einbettmassen. Zimmertemperatur = 25°C.

Probe	Muffelgröße	$T_{\max}$ [°C]	nach [min]
Luster Cast	1	29	26
	3	30,7	26
Bayer DC	1	29	41
	3	32,8	45
Aurovest	1	54,7	11
	3	65	7
Deguvest	1	55	14
	3	74,8	11

Tab. 1: Die bei der Abbindung maximal auftretenden Temperaturen. Die Zeit ist gerechnet vom Anrührbeginn bis zum Temperaturmaximum. Zum Vergleich: das Schmelzintervall von rosa Plattenwachs beträgt 43,5 - 67,1°C, dasjenige von Gebi Gußwachs 41,3 - 66,9°C.

T [°C] 4a

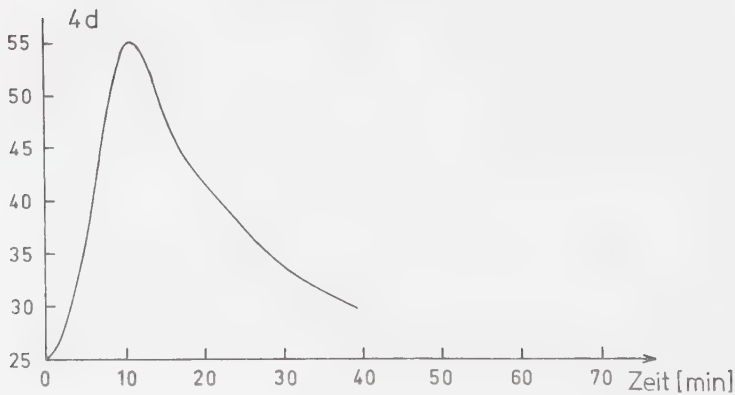
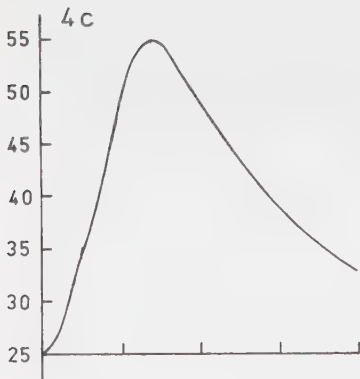
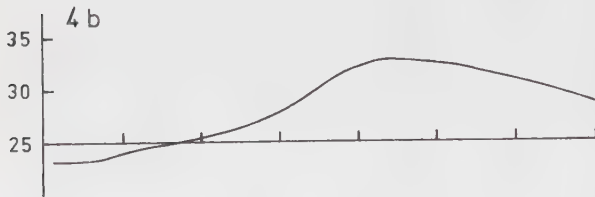


Abb. 4 a-d: Temperatur-Zeit-Diagramm zur Abbildung von:
a) Kerr Luster Cast in Muffel Nr. 3
b) Bayer DC in Muffel Nr. 3
c) Deguvest HFG in Muffel Nr. 1
d) Aurovest in Muffel Nr. 1.

Proben- Nummer	Exp.- beginn [min]	L _A [mm]	Expansion nach 15'		Expansion nach 30'		Expansion nach 45'		Endexpansion			L _E [mm]
			[µm]	[%-lin]	[µm]	[%-lin]	[µm]	[%-lin]	Zeit	[µm]	[%-lin]	
1	9'	49,88	2	0,004	13	0,026	34	0,07	73'	56	0,11	49,94
2	9,5'	49,89	7	0,014	21	0,042	31	0,06	60'	34	0,07	49,92
3	19'	49,85	0	0,000	4	0,008	10	0,02	90'	53	0,11	49,90
4	25'	47,43	0	0,000	4	0,008	24	0,05	90'	56	0,12	47,49
5	25'	49,24	0	0,000	3	0,006	22	0,04	85'	64	0,13	49,30
6	16'	46,57	0	0,000	8	0,017	23	0,05	95'	68	0,15	46,64
7	25'	49,21	0	0,000	2	0,004	26	0,05	86'	68	0,14	49,28
8	30'	49,70	0	0,000	0	0,000	6	0,01	95'	38	0,08	49,74
9	16'	49,93	0	0,000	10	0,020	20	0,04	89'	52	0,10	49,98
10	15'	50,66	0	0,000	15	0,030	29	0,06	87'	49	0,10	50,71
$\bar{x}$	19'			0,002		0,016		0,045	85'		0,11	

Tab. 2: Ergebnisse der Abbindeexpansionsmessungen an Bayer DC.

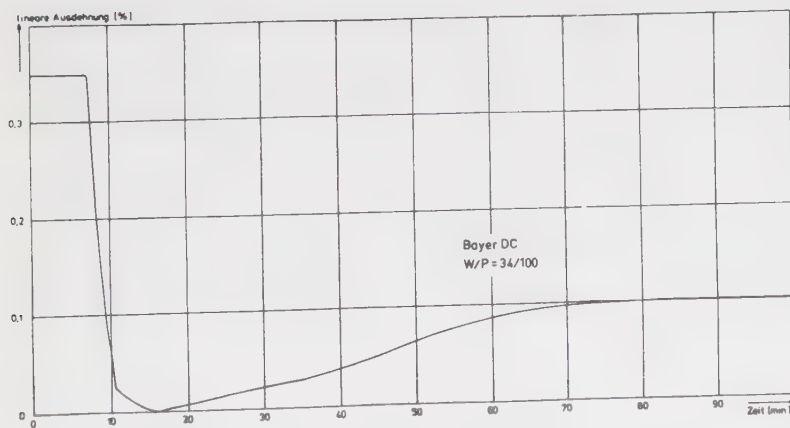


Abb. 5: Abbindeexpansionskurve von Bayer DC Probe Nr. 9.

Der theoretische Wert für die Volumenkontraktion ergibt sich zu 7,11 Vol-%. Die experimentell gefundenen Werte zeigt Abb. 5, in der die Ausdehnung linear dargestellt ist. Die Probe verhält sich vom Anrührbeginn bis zur 7. Minute längenindifferent. Nach sieben Minuten sieht man einen steilen Abfall. Der Abfall entspricht der oben errechneten Kontraktion. Er wird nach 10,5 Minuten flacher und geht nach 16 Minuten in einen Anstieg über und bildet so ein Minimum. Dieses Minimum wurde von uns als Nullpunkt für die Berechnung der Abbindeexpansion gewählt ($= L_A$). Die Kurve steigt von diesem Minimum an bis zur 89. Minute. Hier hat die Probe ihre Endexpansion erreicht; die Kurve verläuft von hier an parallel zur Grundlinie.

Die Entstehung der Kurve läßt sich durch folgende chemische und physikalische Vorgänge deuten: Beim Mischen von Wasser mit der Einbettmasse lösen sich Gipshalbhydrat ($(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und der lösliche Anhydrit (CaSO_4) und bilden Kalziumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Da das Dihydrat eine weit geringere Löslichkeit hat als das Halbhydrat, ist die Lösung bald übersättigt und das Dihydrat beginnt an Kristallisationskeimen unter Volumenkontraktion auszukristallisieren. Von hier an fällt die Expansionskurve. In diesem Stadium ist die Einbettmasse noch viskos, da die einzelnen Kristalle noch ganz von Flüssigkeit umgeben sind. Die Kontraktion wirkt sich daher auf die Größe der eingebetteten Wachsform nicht aus, da von der Umgebung Masse nachgezogen werden kann.

Erst wenn die nadelförmigen Kristalle soweit gewachsen sind, daß sie sich gegenseitig verfilzen und an die dazwischensliegenden SiO_2 -Kristalle stoßen, sind sie einerseits nicht mehr gegeneinander verschiebbar, die Masse beginnt also sich zu versteifen, andererseits ist hier das Ende der Kontraktion erreicht. Dieser Zeitpunkt entspricht in der Expansionskurve dem Minimum. Die Zeit vom Anrührbeginn bis zum Minimum entspricht etwa der Abbindezeit, die mit der Vicatnadel bestimmt wird, oder dem Erstarrungsbeginn, gemessen mit der Gillmore-Nadel (7,30). Diese Zeit, in unseren Tabellen als Expansionsbeginn bezeichnet, ist deshalb auch identisch mit dem Zeitraum,

in dem die Masse verarbeitet werden kann. Wird das Wachstum eines Gipskristalls durch Quarz- oder andere Gipskristalle unterbrochen, so resultiert daraus an der betreffenden Stelle eine Kraft in Richtung des Kristallwachstum. Die vektorielle Summe all dieser Kräfte bewirkt eine Volumenvergrößerung, die auch die Wachsform mitmacht, da die einzelnen Kristalle nicht mehr gegeneinander verschiebbar sind. Zwischen den Gipskristallen verbleiben winzige Hohlräume, die die abgebundenen Einbettmassen porös machen.

Aus der obigen Überlegung läßt sich unschwer ableiten, daß die Abbindeexpansion umso größer sein muß, je öfter das Wachstum der Gipskristalle z.B. durch SiO_2 -Kristalle unterbrochen wird, je größer also der SiO_2 -Anteil der Einbettmasse ist.

Die Erwärmung durch die exotherme Abbindereaktion wirkt sich auf den Endwert der Abbindeexpansion nicht mehr aus, da nach Erreichen der Abbindeexpansion die Einbettmasse bereits wieder abgekühlt ist (Abb.4b). Außerdem ist die Erwärmung bei Bayer DC mit kleiner 10°C sehr gering.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse bei den einzelnen Proben. Die Endexpansion betrug im Mittel 0,11 %-lin. Der größte gemessene Wert betrug 0,15 %-lin, der kleinste 0,07 %-lin, was eine Streuung von 72,7% bedeutet. Wie man aus Tabelle 2 weiter erkennt, beträgt die Zeit bis zum Erreichen der Endexpansion der Abbinde im Durchschnitt 85 Minuten, im Extremfall 95 Minuten.

Ein Vergleich der gemessenen Werte mit den Angaben des Herstellers ist nicht möglich, da die Fa. Bayer in ihren Prospekten keine Angaben über die Abbindeexpansion der Einbettmasse macht.

5.2.2 Kerr Luster Cast

Da die Einbettmasse Luster Cast chemisch ähnlich zusammengesetzt ist wie Bayer DC, (vgl. 4.2) ist eine ähnliche Abbindekurve wie bei Bayer DC zu erwarten. Abbildung 6 zeigt eine typische Abbindeexpansionskurve von Luster Cast. Wir sehen, daß auch hier die Kurve zu Beginn keine Längenänderung anzeigt. Nach 5,5 Minuten beginnt der steile Abfall, der nach

Proben- Nummer	Exp.- beginn [min]	L_A [mm]	Expansion nach 15'		Expansion nach 30'		Expansion nach 45'		Endexpansion			L_E [mm]
			[μ m]	[‰-lin]	[μ m]	[‰-lin]	[μ m]	[‰-lin]	Zeit [μ m]	[‰-lin]	[mm]	
1	8'	49,78	56	0,11	164	0,33	197	0,39	86'	223	0,45	50,00
2	8,5'	50,33	29	0,06	79	0,16	99	0,20	70'	110	0,22	50,44
3	14'	49,43	1	0,00	85	0,17	137	0,28	94'	174	0,35	49,60
4	13'	44,19	4	0,01	47	0,11	86	0,19	85'	122	0,28	44,31
5	12'	49,30	14	0,03	116	0,24	168	0,34	80'	196	0,40	49,50
6	11'	49,47	24	0,05	134	0,27	182	0,37	75'	206	0,42	49,68
7	9'	49,81	24	0,05	116	0,23	160	0,32	80'	186	0,37	50,00
8	13'	49,86	8	0,02	97	0,19	146	0,29	77'	176	0,35	50,04
9	13'	49,46	7	0,01	83	0,17	117	0,24	90'	140	0,28	49,60
10	8,5'	49,45	43	0,09	105	0,21	132	0,27	90'	154	0,31	49,60
$\bar{x}$	11'			0,04		0,21		0,29	88'		0,34	

Tab. 3: Ergebnisse der Abbindeexpansionsmessungen an Kerr Luster Cast.

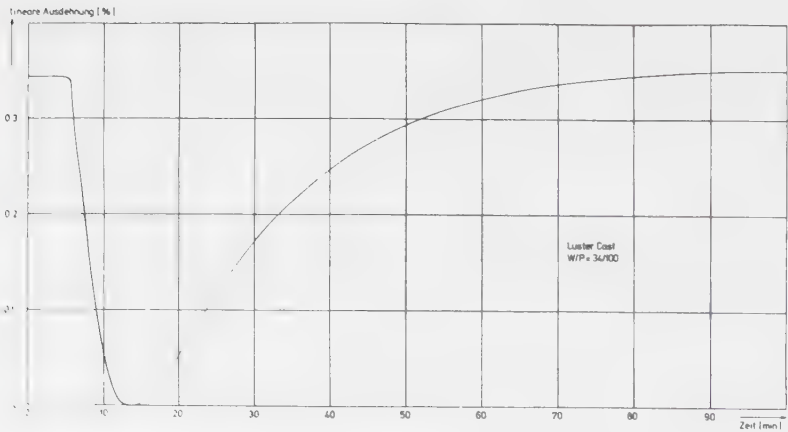


Abb. 6: Abbindeexpansionskurve von Kerr Luster Cast Probe Nr. 3.

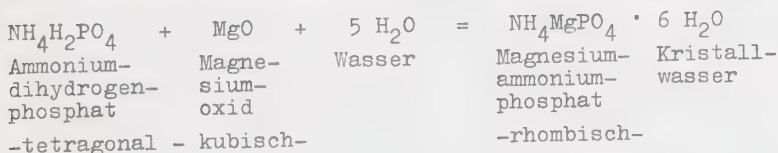
14 min im Minimum der Kurve endet. Nach diesem Minimum beginnt sie wieder zu steigen und zwar viel steiler als bei Bayer DC. Die Kurve flacht dann wieder ab und nähert sich asymptotisch ihrem Endwert von 0,35 %-lin, den sie nach 94 min erreicht hat.

Nach Tabelle 3 beträgt die Abbindeexpansion im Mittel 0,34 %-lin. Der höchste gemessene Wert ist 0,45 %-lin, der niedrigste 0,22 %-lin. Daraus errechnet sich eine Streuung von 67 %.

Die Fa. Kerr gibt für Luster Cast eine Abbindeexpansion von 0,3 - 0,5 %-lin an. Dies ist abgesehen von Probe 2 (s. Tab. 3) auch der Bereich in dem sich unsere Meßergebnisse bewegen. Die Abbindedauer, gerechnet vom Anrührbeginn bis zum Erreichen der Endexpansion der Abbindung, beträgt im Mittel 88 Minuten. Die höchste gemessene Zeit war 94 Minuten. Der Expansionsbeginn liegt im Durchschnitt bei 11 Minuten (Tab. 3).

5.2.3 Aurovest

Wie die chemische Analyse ergab (vgl. 4.3) enthält das Pulver Ammoniumdihydrogenphosphat und Magnesiumoxid. Die Flüssigkeit besteht aus einer leicht alkalischen, wässrigen Suspension von kolloidalem Silikat. Ammoniumdihydrogenphosphat ist gut löslich in Wasser (Löslichkeit = 22,7 g in 100 ml 0°C kaltem H₂O). Magnesiumoxid wiederum ist in Wasser schlecht löslich (0,62 mg in 100 ml kaltem H₂O), dagegen gut löslich in Ammoniumsalzlösungen. Wird die Flüssigkeit mit dem Pulver zusammengegeben, so löst sich zuerst das Ammoniumdihydrogenphosphat. In der dadurch entstehenden Ammoniumsalzlösung löst sich dann auch das Magnesiumoxid. Folgende Reaktion läuft ab:



Bei der Reaktion bildet sich also ein Doppelsalz der Phosphorsäure, das Magnesiumammoniumphosphat (MgNH_4PO_4). Dieses

Proben- Nummer	Exp.- beginn [min]	L_A [mm]	Expansion nach 15'		Expansion nach 30'		Expansion nach 45'		Endexpansion			L_E [mm]
			[μ m]	[‰-lin]	[μ m]	[‰-lin]	[μ m]	[‰-lin]	Zeit [μ m]	[‰-lin]		
1	4'	49,86	272	0,54	314	0,63	315	0,63	33'	315	0,63	50,17
2	4,5'	50,81	142	0,28	157	0,31	164	0,32	60'	166	0,33	50,98
3	4,5'	49,83	136	0,27	154	0,31	154	0,31	25'	154	0,31	49,98
4	3,5'	49,17	100	0,20	121	0,25	121	0,25	23'	121	0,25	49,29
5	5'	50,34	78	0,15	137	0,27	144	0,29	40'	144	0,29	50,48
6	5'	49,85	66	0,13	140	0,28	168	0,34	45'	168	0,34	50,02
7	5'	49,09	75	0,15	164	0,33	204	0,42	50'	209	0,43	49,30
8	6'	48,97	27	0,06	86	0,18	118	0,24	54'	126	0,26	49,10
9	5'	50,88	55	0,11	141	0,28	170	0,33	60'	173	0,34	51,05
10	4'	49,65	129	0,26	246	0,50	270	0,54	65'	276	0,56	49,93
11	5'	50,06	174	0,35	240	0,48	240	0,48	29'	240	0,48	50,30
$\bar{x}$	5'			0,23		0,35		0,38	44'		0,38	

Tab. 4: Ergebnisse der Abbindeexpansionsmessungen an Aurovest.

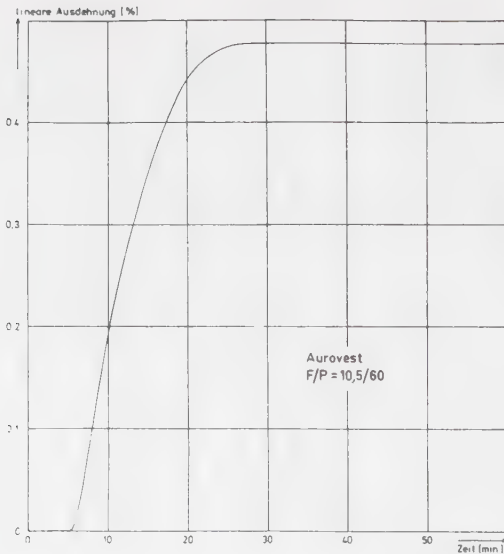


Abb. 7: Abbindeexpansionskurve von Aurovest Probe Nr. 11.

Salz hat in kaltem Wasser eine Löslichkeit von 23 mg/100 ml H₂O und ist sehr gut löslich in verdünnten Säuren. In alkalischen Lösungsmitteln ist es jedoch unlöslich. Da das ganze Gemenge aufgrund der alkalischen Anrührflüssigkeit und des im Überschuß vorhandenen MgO alkalisch ist, kristallisiert das Ammoniummagnesiumphosphat unter Aufnahme von 6 H₂O als Kristallwasser in einem rhombischen Kristallsystem aus. Die stöchiometrische Menge MgO würde ca. 3 % betragen. (vgl. 4.3)

Auch hier soll, wie bei den gipsgebundenen Einbettmassen, mittels der Äquivalenzvolumina das Volumenverhalten des Binders berechnet werden:

	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{MgO} + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
Molekulargewicht	115,41	40,31	90,080	245,41
Spez. Gewicht	1,803	3,58	0,997	1,711
Äquivalenzvol.	64,00	+ 11,26	+ 90,34	= 143,4
			165,60	= 143,4

$$\text{Volumenänderung} = \left(\frac{143,4 - 165,60}{165,60} \right) \cdot 100 = - 13,41 \%$$

Theoretisch ergibt sich also eine Volumenkontraktion des Binders von 13,41 Vol-%. Die gemessenen linearen Werte sind in Abb. 7 zu sehen, die eine typische Abbindeexpansionskurve von Aurovest zeigt. Die Masse verhält sich vom Anrührbeginn bis zur 5. Minute volumen- und längenindifferent. In der 5. Minute beginnt die Kurve steil anzusteigen, flacht nach 20 Minuten etwas ab und erreicht nach 29 Minuten ihren Endwert von 0,48 %-lin, den sie dann beibehält. Die Kurve zeigt im Gegensatz zur Theorie keine Kontraktion.

Wie Tabelle 1 zeigt, treten beim Abbinden von Aurovest erhebliche Temperaturen auf, die umso höher sind, je größer die Muffel ist. Diese Erwärmung bewirkt mit Sicherheit eine thermische Expansion. Da diese Erwärmung jedoch je nach Muffelgröße ihr Maximum bereits zwischen der 7. und 11. Minute erreicht und danach wieder rasch abkühlt (Abb. 4d), spielt die thermische Expansion für den Endwert der Abbindeexpansion keine Rolle mehr. Wie Tabelle 4 zeigt ist die Zeit bis zum Expansionsbeginn bei Aurovest mit im Durchschnitt 5 Minuten bedeutend kürzer als bei den gipsgebundenen Einbettmassen.

Die Endexpansion wurde im Mittel nach 44 Minuten erreicht, die längste gemessene Zeit betrug 65 Minuten.

Wie Tabelle 4 weiter zeigt, betrug die erreichte Abbindeexpansion im Durchschnitt 0,38 %-lin. Die Bremer Goldschlägerei gibt eine Abbindeexpansion von 0,37 %-lin an, was unserem Durchschnitt entspricht. Bei den einzelnen Messungen traten jedoch erhebliche Streuungen auf. Unser höchster gemessener Wert betrug 0,63 %-lin, der niedrigste 0,25 %-lin. Dies bedeutet eine Streuung von 100 %.

5.2.4 Deguvest H.F.G.

Deguvest H.F.G. ist wie Aurovest eine phosphatgebundene Einbettmasse. Ihr Pulver enthält wie Aurovest als bindende Substanz Ammoniumdihydrogenorthophosphat und Magnesiumoxid. Die verdünnte Flüssigkeit besteht aus einer leicht alkalischen, wässrigen Suspension von Äthylsilikat. Die Abbindereaktion läuft der bei Aurovest analog. (vgl. 5.2.3)

Abbildung 8 zeigt eine typische Abbindeexpansionskurve von Deguvest. Die angerührte Einbettmasse zeigt bis zur 7. Min. keine Längen- bzw. Volumenveränderung. Ab der 7. Minute beginnt die Kurve zu steigen, wird jedoch im weiteren Verlauf wieder flacher und nähert sich asymptotisch dem Endwert von 0,36 %-lin. Dieser Endwert wird nach 80 min erreicht.

Hinsichtlich der Erwärmung der Einbettmasse während des Abbindeprozesses gilt für Deguvest das gleiche wie für Aurovest. Deguvest begann bei unseren Versuchen im Durchschnitt nach 7 Minuten zu expandieren. Nach durchschnittlich 81 Minuten war die Expansion abgeschlossen (Tab.5).

Die ermittelte Abbindeexpansion betrug im Mittel 0,33 %-lin. Bei einem Maximalwert von 0,46 %-lin und einem Minimalwert von 0,22 %-lin ergibt sich eine Streuung von 73,4 %. Die Fa. Degussa gibt bei einer Verdünnung der HFG-Flüssigkeit auf 75 % eine Abbindeexpansion von 0,32 % an. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Mittelwert unserer Meßreihe.

Proben- Nummer	Exp.- beginn [min]	L_A [mm]	Expansion nach 15'		Expansion nach 30'		Expansion nach 45'		Endexpansion			L_E [mm]
			[μ m]	[‰-lin]	[μ m]	[‰-lin]	[μ m]	[‰-lin]	Zeit	[μ m]	[‰-lin]	
1	5'	50,05	115	0,23	182	0,36	218	0,44	65'	229	0,46	50,28
2	5'	50,45	68	0,13	112	0,22	137	0,27	80'	150	0,30	50,60
3	5'	49,68	78	0,16	121	0,24	143	0,29	61'	149	0,30	49,83
4	5'	49,48	106	0,21	159	0,32	168	0,34	60'	170	0,34	49,65
6	10'	49,09	13	0,03	41	0,08	67	0,14	120'	137	0,28	49,23
7	11'	49,59	12	0,02	56	0,11	88	0,18	100'	150	0,30	49,74
8	8,5'	49,21	25	0,05	58	0,12	81	0,16	80'	107	0,22	49,32
9	6,5'	50,27	67	0,13	129	0,26	159	0,32	85'	198	0,39	50,47
10	<u>7'</u>	48,035	57	<u>0,12</u>	116	<u>0,24</u>	146	<u>0,30</u>	<u>80'</u>	175	<u>0,36</u>	48,21
$\bar{x}$	7'			0,12		0,22		0,27	81'		0,33	

Tab. 5: Ergebnisse der Abbindeexpansionsmessungen an Deguvest H.F.G.

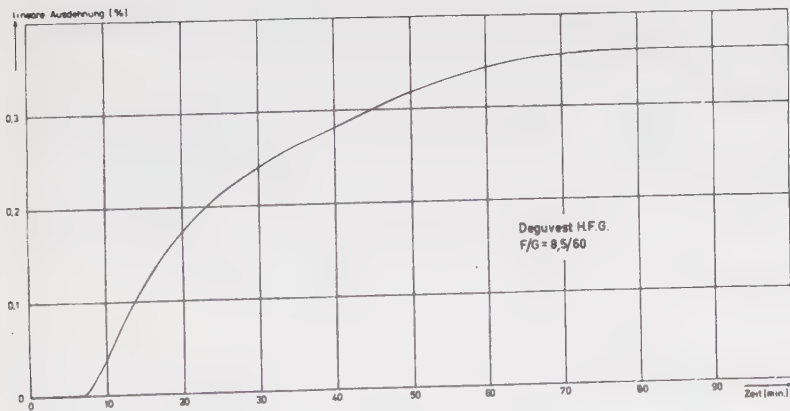


Abb. 8: Abbindeexpansionskurve von Deguvest H.F.G. Probe Nr. 10.

6. Thermische Expansion

6.1 Versuchsdurchführung

Um eine optimale Auswertung der Meßergebnisse zu gewährleisten, wurden aus den einzelnen Einbettmassen zylindrische Stäbchen (Abb. 3) mit folgenden Abmessungen hergestellt:

Durchmesser = 7 mm

Höhe = 50 mm

Es wurden jeweils alle Stäbchen aus einer Packung hergestellt (Ausnahme Deguvest HFG: sie ist bereits portionsweise abgepackt). Die Einbettmassen wurden dabei jeweils 60 sec unter Vakuum im Multivac 2 angerührt und anschließend in die Form eingerüttelt. Die Mischungsverhältnisse waren dieselben wie bei der Messung der Abbindeexpansion (vgl. 5.1). Genau 60 min nach Anrührbeginn lief die Messung an.

Gemessen wurde im Temperaturbereich 30 - 750°C (Bayer DC; Luster Cast) bzw. 30 - 850°C (Aurovest; Deguvest HFG). Es wurde neben der Aufwärmkurve auch die Abkühlkurve gemessen, da allein diese Aussagen über Expansionsänderungen infolge von Gußverzugszeit zuläßt.

Um den Einfluß des Binders und chemischer Reaktionen feststellen zu können wurden zum einen Expansionsmessungen an Alabastergips durchgeführt, zu anderen wurde an bereits einmal vorgewärmten Proben die Messung noch einmal wiederholt.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Vorversuche

Die Vorversuche mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°/min ergaben folgende Werte: Bei Bayer DC (Abb. 9) zeigte Probe I eine thermische Expansion von 0,55 %-lin, Probe II 0,75 %-lin. Dies bedeutet eine Streuung von 30,2 %. Die thermische Expansion von zwei Proben mit Luster Cast (Abb. 10) betrug 1,28 %-lin und 1,02 %-lin, was einer Streuung von 23 % entspricht. Bei Aurovest (Abb. 11) ergab sich aus den beiden Werten 1,53 %-lin und 1,36 %-lin eine Streuung von 11,7 %.

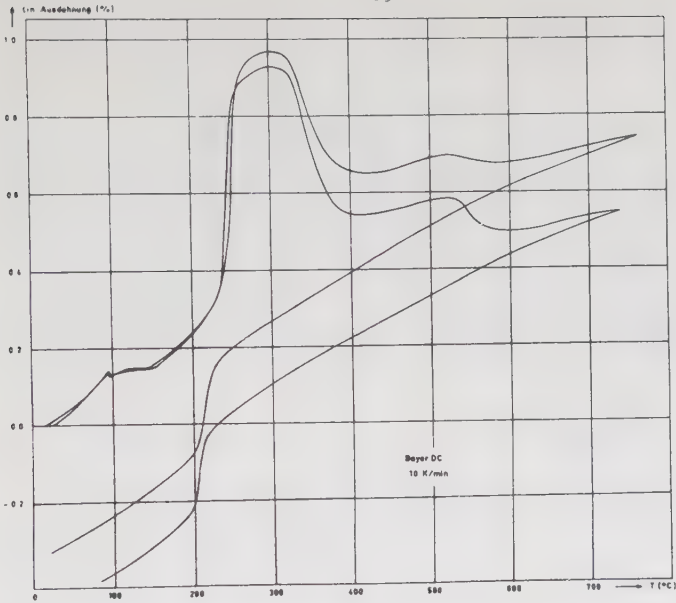


Abb. 9: Bayer DC-Expansionskurven bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Abweichung beträgt 30,2 %.

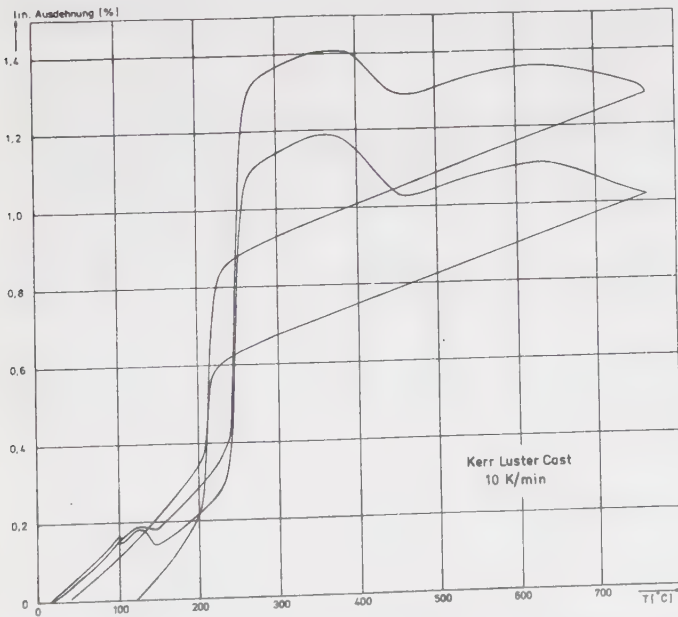


Abb. 10: Kerr Luster Cast-Expansionskurven bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Die Abweichung beträgt 23 %.

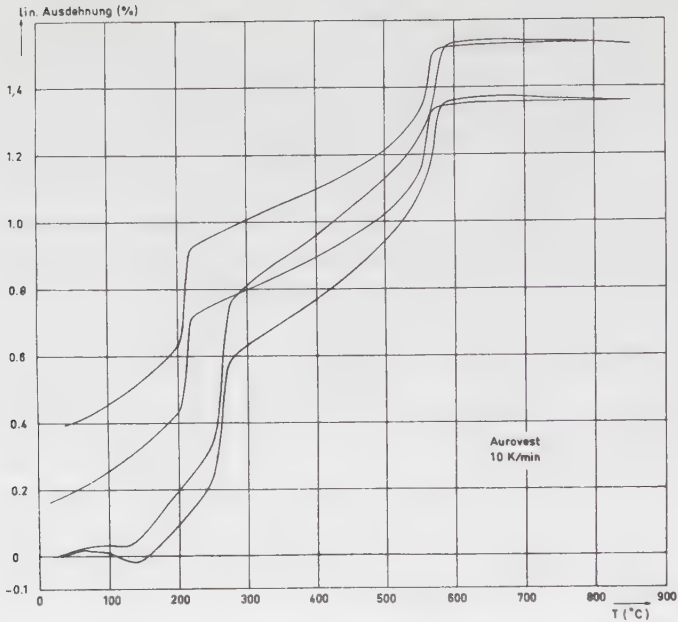


Abb. 11: Aurovest-Expansionskurven bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min. Die Abweichung beträgt 11,7 %.

Proben-Nr.	Pr.-Länge	Exp.end	bei 700°C	bei 600°C	bei 500°C
I	50,06	0,731	0,720	0,646	0,551
II	50,02	0,705	0,692	0,620	0,538
III	49,96	0,669	0,653	0,578	0,486
IV	49,60	0,759	0,748	0,676	0,583
V	49,93	0,743	0,730	0,656	0,563

Tab. 6: Expansionswerte der Abkühlkurven von Bayer DC. Längenangaben in mm; Expansionswerte in %-lin.

Weitere orientierende Messungen ergaben, daß die beobachteten Streuungen auf die hohe Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ zurückzuführen sind. Ab einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und langsamer ist die Streuung von der Aufheizgeschwindigkeit nahezu unabhängig. Alle weiteren Messungen wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Von jeder Einbettmasse wurden fünf Proben mit dieser Aufheizgeschwindigkeit gemessen.

6.2.2 Bayer DC

Abbildung 12 zeigt die Expansionskurve eines Probestäbchens aus Bayer DC (I) und die Wiederholung der Messung mit demselben Stäbchen (Kurve II). Man sieht, daß sich das Expansionsverhalten bei der Wiederholung des Aufheizvorganges grundlegend ändert. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die irreversiblen chemischen Reaktionen des Binders, im vorliegenden Fall Gips, nun nicht mehr in Erscheinung treten. Verfolgt man nun Kurve I so sieht man, daß sie zu Beginn des Aufwärmvorganges relativ steil ansteigt um bei $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ (siehe Abb. 14a) ein Maximum zu bilden, nach dem sie wieder abfällt. Zwischen 120 und 130°C kehrt die Kurve wieder um und beginnt erneut zu steigen. Dieses Maximum ist in Kurve II nicht zu beobachten. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß es durch das Verhalten des Gipses bestimmt wird.

Die Kurve steigt nun stetig bis etwa 230°C . Zwischen 230 und 260°C erfolgt ein steiler Anstieg um $0,6\%$ -lin. Diese starke Expansion der Einbettmasse läßt sich qualitativ auch in Kurve II verfolgen. Es handelt sich also um eine Reaktion des feuerfesten Füllstoffes. Diese spontane Expansion ist charakteristisch für die α - β -Cristobalit-Inversion. Es handelt sich dabei um keine Gitterumwandlung mit Gitterab- und -umbau, sondern mehr oder weniger um eine Gitterdeformation mit Änderung der Gitterkonstanten (die Gitterkonstante a geht von $4,96 \text{ \AA}$ beim "tief-" oder α -Cristobalit auf $7,04 \text{ \AA}$ beim "hoch-" oder β -Cristobalit (13); (s. Abb. 16)). Nach diesem steilen Anstieg flacht die Kurve wieder ab, um bei etwa 310°C ein Maximum zu erreichen von dem aus sie dann wieder steil

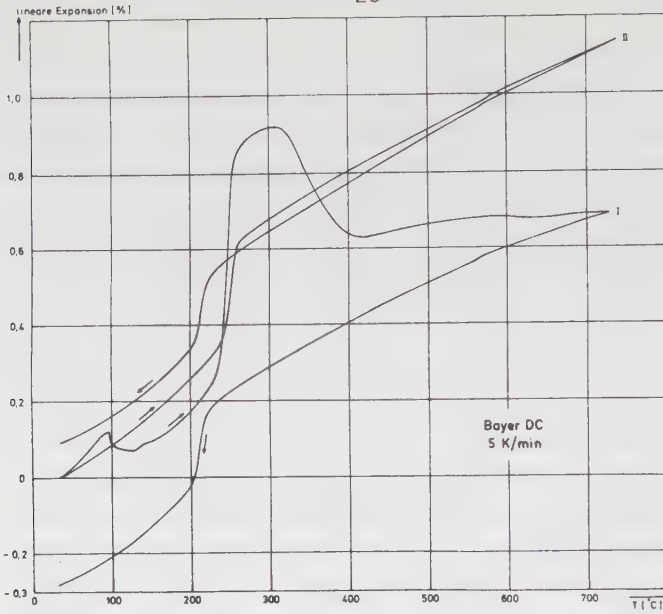


Abb. 12: Bayer DC; I = 1. Durchlauf; II = Wiederholung d. Messung mit derselben Probe; der Nullpunkt wurde neu eingestellt.

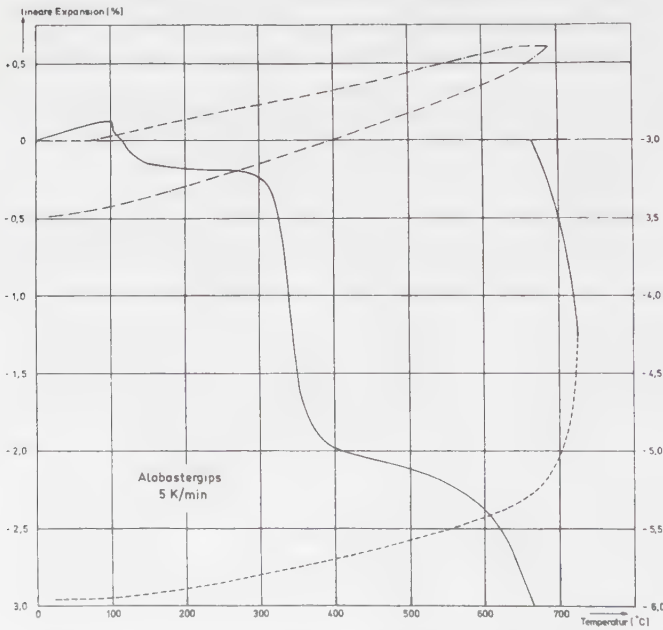


Abb. 13: Expansionsmessungen an Alabastergips: — 1. Durchlauf Aufheizkurve; - - - 1. Durchlauf Abkühlkurve; - · - 2. Durchlauf der-

abfällt bis etwa 400°C. Diese Kontraktion zwischen 310 und 400°C, die ca. 0,3 %-lin beträgt, ist in der Wiederholungsmessung nicht zu finden; sie wird also durch den Binder bedingt. Von 410°C an bis zum Ende des Aufheizvorganges ist nur ein sehr geringer, kontinuierlicher Anstieg zu verzeichnen. Lediglich bei 575°C ist ein kleiner Sprung zu entdecken, der auch in der Wiederholungskurve zu sehen ist. Der Sprung besagt, daß Die Einbettmasse Bayer DC neben Cristobalit auch eine geringe Menge Quarz enthält, da bei 575°C die Inversion von α - zu β -Quarz stattfindet.

Betrachten wir nun die entsprechende Alabasterkurve (Abb. 13) so sehen wir, daß der Gips beim Erwärmen bis auf 100°C expandiert, d.h. die Kurve steigt. Über 100°C beginnt die Expansionskurve des Alabastergipses wieder zu fallen und wird bei 115°C negativ. Bei ca. 150°C geht die Kurve in ein Plateau über und fällt zwischen 310 und 400°C erneut stark ab, was eine starke Gipskontraktion bedeutet. Bei ca. 400°C schwenkt die Kurve in ein zweites relatives Plateau ein, das bis ca. 500°C reicht. Dabei wird bei 100°C das monokline Gips-Dihydrat durch Wasserabgabe in das orthorhombische Halbhhydrat umgewandelt, welches über 300°C in das ebenfalls orthorhombische "lösliche Anhydrit"¹⁾ übergeht, bevor es dann endgültig in das unlösliche rhombische Anhydrit umgewandelt wird. Die Kurve zeigt, daß zu Beginn des Vorwärmvorganges die Expansion der SiO₂-Kristalle durch die Gipsexpansion verstärkt wird. Ab 115°C wird die SiO₂-Expansion durch die Gipskontraktion überlagert. Interessant ist dabei, daß bei den Kurven von Bayer DC eine umgekehrte Korrelation zwischen der Höhe der Peaks bei 100°C und der endgültigen Expansion besteht (s. Abb. 15).

Kühlt die Muffel ab, so fallen auch die Expansionswerte relativ schnell ab: bei 700°C 0,71 %-lin; bei 600°C 0,64 %-lin und bei 500°C nur noch 0,54 %-lin. Bei 230°C ist ein starker Abfall zu sehen, der durch die Inversion von β - zu α -Cristobalit bewirkt wird. Dieser Abfall ist jedoch geringer als der Anstieg bei der umgekehrten Transmission beim Aufheizen.

¹⁾ Das Röntgendiagramm von "löslichem Anhydrit" ist gleich bzw. sehr ähnlich dem von $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.

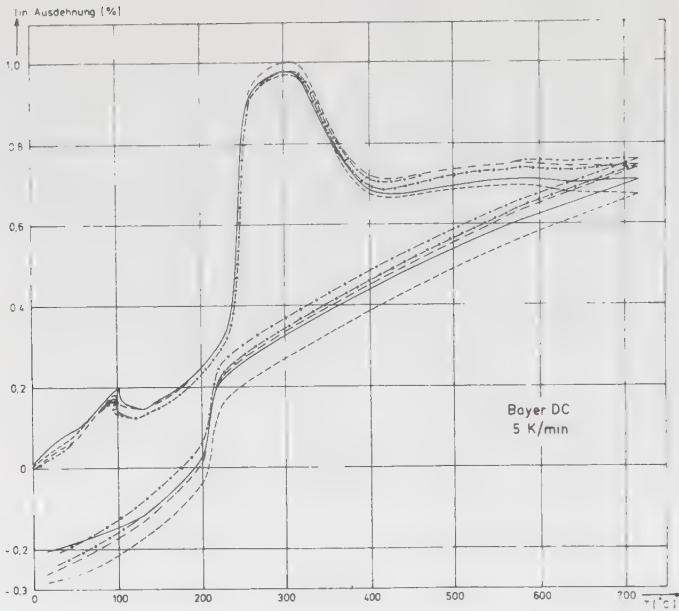


Abb. 14a: Expansionskurvenschar von Bayer DC.

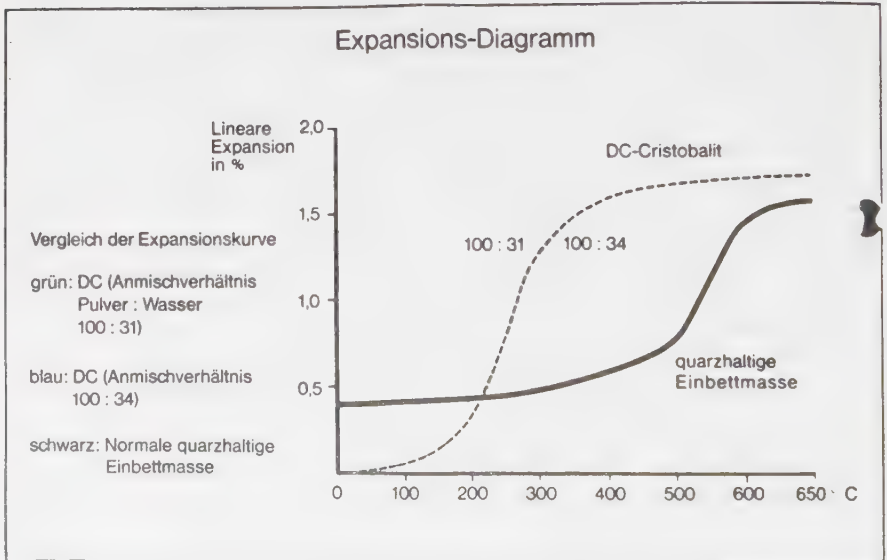


Abb. 14b: Im Vergleich dazu das von der Fa. Bayer angegebene Expansions-Diagramm. Die unterbrochene Kurve entspricht der blauen Kurve im Original.

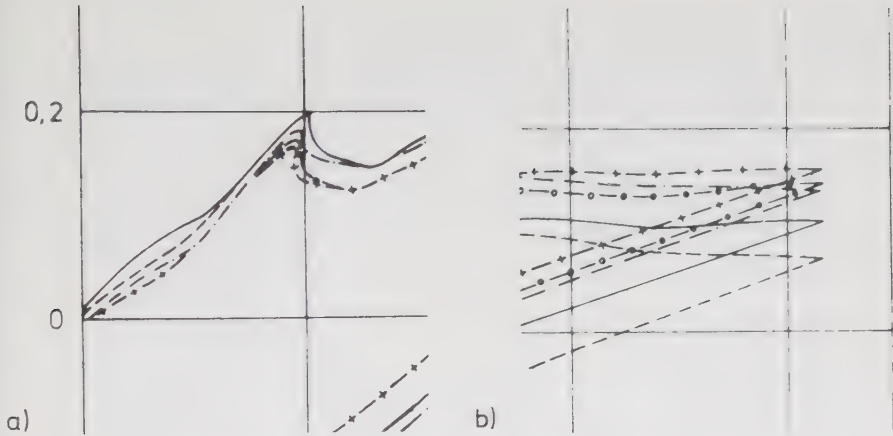


Abb. 15: Ausschnittsvergrößerung der Kurvenschar aus Abb. 14a.
a) zu Beginn des Aufwärmvorganges
b) am Ende des Aufwärmvorganges.

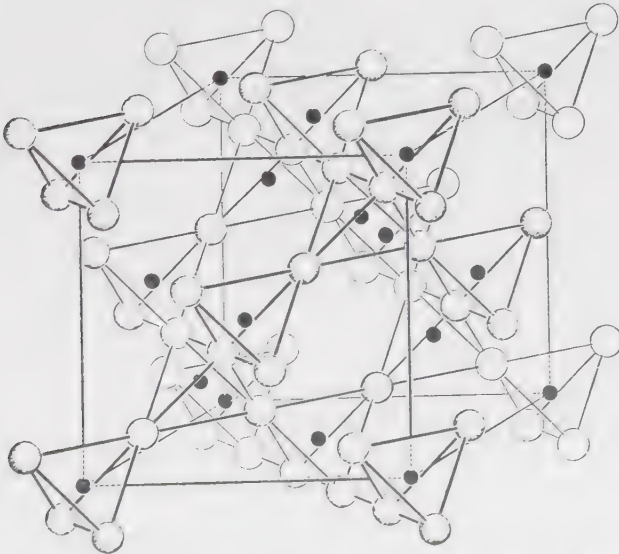


Abb. 16: β-Cristobalit (SiO_2). Si = kleine schwarze Kugeln.
In der Struktur des β-Cristobalites bilden die Si-Atome ein Diamantgitter; die O-Atome liegen in der Mitte zwischen zwei benachbarten Si-Atomen. Es liegt eine Gerüststruktur vor. Enge Verwandtschaft besteht zur α-Cristobalit-Struktur (Tiefemperaturmodifikation)..(nach Landolt)

Dies deutet darauf hin, daß nicht alle SiO_2 -Kristalle ihre Struktur reversibel ändern können.

Die Fa. Bayer gibt in ihren Prospekten für Bayer DC (W/P = 34/100) eine thermische Expansion von 1,7 %-lin an (Abb. 14 b). Unsere Messungen ergaben (Tab. 6,7) im Durchschnitt eine End-expansion von 0,72 %-lin. Wir erreichten eine Streuung von knapp 5 % (Tab. 7), womit die Reproduzierbarkeit der thermischen Expansion gegeben ist.

6.2.3 Kerr Luster Cast

Die Dilatationskurve von Luster Cast verläuft ähnlich der von Bayer DC (Abb. 17, 18). Allerdings ist der Anstieg der Kurve zu Beginn des Aufwärmvorganges bei Luster Cast etwas flacher. Der Peak bei 100°C erreicht nur eine Höhe von 0,13 %-lin anstatt der annähernd 0,2 %-lin bei Bayer DC. Er ist bei Luster Cast auch nicht so deutlich ausgeprägt. Nach dem geringen Abfall beginnt die Kurve steil zu steigen und geht zwischen 230 und 260°C wieder sehr steil in die Höhe. Die Expansion, die die Einbettmasse während des Überganges von α -Cristobalit zu dem bei höheren Temperaturen beständigen β -Cristobalit erfährt, beträgt etwa 0,8 %-lin. Nach dieser spontanen Ausdehnung flacht die Kurve ab, um dann über 330°C wieder abzusinken. Bedingt wird dieser Abfall durch die zweite Kontraktionsphase des Gipses (Abb. 13). Über 410°C beginnt die Einbettmasse dann wieder zu expandieren bis zum Ende des Aufheizvorganges.

Die Fa. Kerr gibt für die hier untersuchte Einbettmasse (W/P = 34/100) eine thermische Expansion von 1,2 - 1,4 %-lin an. Wir ermittelten am Ende des Vorwärmens im Mittel eine Expansion von 1,26 %-lin (Tab. 8). Bei einer Variationsbreite von 0,07 %-lin (Tab. 9) ergibt sich damit eine prozentuale Streuung von 2,3 %.

Kühlt die Einbettmasse wieder ab, so zeigt die Kurve zu Beginn eine annähernd lineare Kontraktion. Bei 700°C beträgt die Expansion durchschnittlich noch 1,24 %-lin, bei 600°C 1,18 %-lin und bei 500°C nur noch 1,11 %-lin (Tab. 8). Verfolgt man die Abkühlkurve weiter, so sieht man unterhalb 230°C

	Endpkt.	700°C	600°C	500°C
Arithm. Mittel $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	0,721	0,709	0,635	0,544
Variationsbreite $V = x_{\max} - x_{\min}$	0,090	0,096	0,098	0,097
Durchschn. Abweich. $e = \frac{\sum x_i - \bar{x} }{n}$	0,028	0,029	0,029	0,026
Standartabweichung $s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$	0,0013	0,0014	0,0014	0,0013
Prozentuale Streuung $\% = \frac{\sqrt{s^2}}{\bar{x}} \cdot 100$	4,92	5,27	5,93	6,72

Tab. 7: Statistische Auswertung der Bayer DC Abkühlkurven.

Proben-Nr.	Pr.-Länge	Exp.end	bei 700°C	bei 600°C	bei 500°C
I	50,00	1,230	1,225	1,159	1,082
III	50,37	1,263	1,250	1,182	1,105
IV	50,12	1,296	1,283	1,214	1,137
V	49,97	1,242	1,239	1,178	1,104

Tab. 8: Expansionswerte der Abkühlkurven von Luster Cast. Die Längenangaben verstehen sich in mm; die Expansionswerte in %-lin.

	Endpkt.	700°C	600°C	500°C
Arithm. Mittel	1,258	1,237	1,183	1,107
Variationsbreite	0,066	0,048	0,055	0,056
Durchschn. Abweich.	0,022	0,030	0,015	0,015
Standartabweichung	0,0008	0,0019	0,0005	0,0005
Prozentuale Streuung	2,30	3,55	1,94	2,07

Tab. 9: Statistische Auswertung der Luster Cast Abkühlkurven.

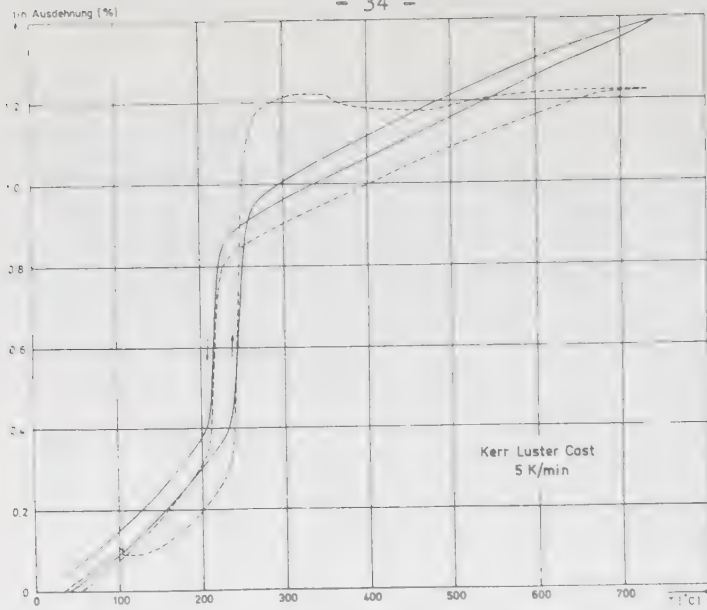


Abb. 17: Kerr Luster Cast; Temperaturänderung $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ---- 1. Durchlauf; ——— 2. Durchlauf mit demselben Probestabchen.

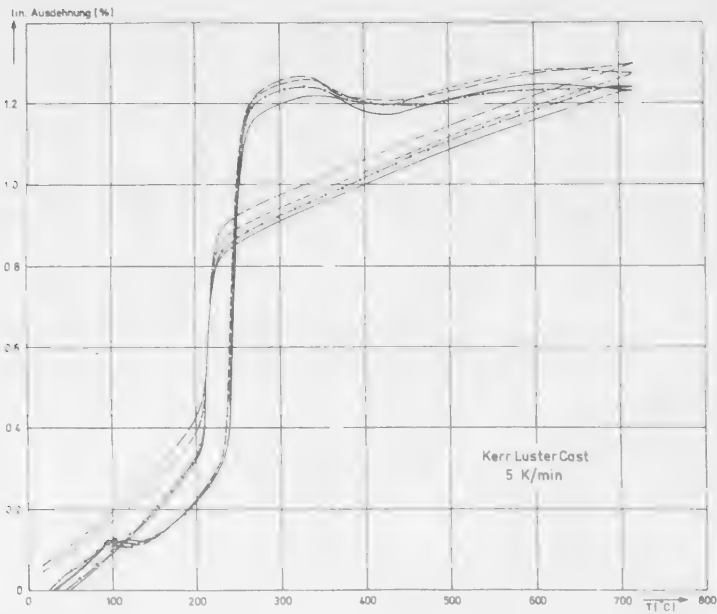
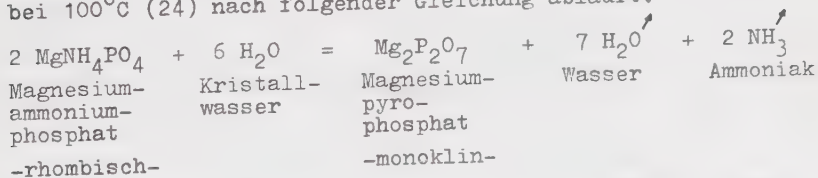


Abb. 18: Expansionskurvenschar von Kerr Luster Cast; Temperaturänderung $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

eine starke Kontraktion durch die Inversion von β - zu α -Cristobalit. Der Betrag dieser Kontraktion ist geringer als der der Expansion beim Aufwärmen, da einige Cristobalitkristalle in ihrer Hochtemperaturmodifikation verharren. So erreicht das Probestäbchen trotz der Gipskontraktion zum Schluß im Mittel wieder seine ursprüngliche Länge.

6.2.4 Aurovest

Beim Aufheizen der abgebundenen Einbettmasse Aurovest (vgl. Abb. 19, 20a) erkennen wir, daß nach einer anfänglichen Expansion bei 75°C bereits wieder eine Kontraktion eintritt, die sogar die Nulllinie unterschreiten kann (Abb. 20a). Diese Kontraktion tritt beim zweiten Durchlauf (Kurve II in Abb. 19) nicht mehr auf, was beweist, daß sie durch den Binder hervorgerufen wird. Zu erklären ist sie 1. durch den Austritt von interkristallinem Wasser, 2. durch die Zersetzung von Magnesiumammoniumphosphat, die bei 100°C (24) nach folgender Gleichung abläuft:



Das rhombische Magnesiumammoniumphosphat (Dichte 1,711) wird dabei unter Dichtezunahme in das monokline Magnesiumpyrophosphat (Dichte 2,559) umgewandelt. Magnesiumpyrophosphat ist sehr hitzebeständig, sein Schmelzpunkt liegt bei 1383°C.

Nach diesem Abfall steigt die Kurve relativ steil an und zeigt über 230°C durch die α - β -Cristobalit-Inversion wieder den charakteristischen sprunghaften Anstieg, der auch im zweiten Durchlauf zu sehen ist. Er beträgt nur knapp 0,4 % -lin, da der Cristobalitanteil bei Aurovest lediglich 30 % beträgt. Über 250°C verläuft die Kurve wieder etwas flacher. Es ist aber weiterhin eine kontinuierliche Steigung festzustellen, die immer größer wird. Bei 575°C steigt die Kurve erneut sprunghaft an. Dieser Anstieg ist auch im 2. Durchlauf (Abb.

19, Kurve II) zu beobachten. Ihm muß also eine reversible Reaktion des enantiotropen Füllstoffes zugrunde liegen. 575°C ist die Transmissionstemperatur von α - zu β -Quarz. Könnte man bei der α - β -Cristobalit-Inversion noch unter gewissen Voraussetzungen von einer Umwandlung sprechen, da sich die Koordinationszahl von 4 auf 8 Moleküle/Zelle änderte, so ist dies hier völlig unmöglich. Die Koordinationszahl bleibt mit 3 Moleküle/Zelle konstant. Es findet lediglich eine Gitterdeformation statt (Abb. 21 + 22). α -Quarz ist nur bei Temperaturen $< 575^{\circ}\text{C}$ beständig, β -Quarz nur bei Temperaturen größer 575°C .

Nach dieser Inversion findet praktisch keine Expansion mehr statt. Die Dilatationskurve verläuft beinahe horizontal bis zu Ende des Aufwärmvorganges, wo Aurovest im Schnitt eine lineare Expansion von 1,49 % aufweist. Der Hersteller gibt für Aurovest eine thermische Expansion von 1,30 %-lin an. Die einzelnen Messungen zeigten eine Variationsbreite von 0,05 %-lin (Tab. 10), was einer prozentualen Streuung von 1,50 % entspricht.

Interessant ist bei Aurovest auch die Abkühlkurve. Die Einbettmasse zeigt zu Beginn der Abkühlung im Gegensatz zu den gipsgebundenen Einbettmassen so gut wie keine Kontraktion. Bei 700°C beträgt die Expansion noch durchschnittlich 1,49 %-lin, bei 600°C noch 1,48 %-lin. Eine spürbare Kontraktion tritt erst wieder bei der Inversion von β -Quarz zu α -Quarz auf. Sieht man von der durch den Binder bedingten reversiblen Expansion zu Beginn des Aufwärmvorganges ab, so verläuft die Abkühlkurve nahezu symmetrisch zur Aufwärmkurve.

Wir beobachten, daß die Kontraktion bei der β - α -Quarz-Inversion und bei der β - α -Cristobalit-Inversion geringer ist als im umgekehrten Fall beim Aufheizen. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß sich die Kristallstrukturen nicht vollständig reversibel ändern. Dadurch ist das Probestäbchen nach der Messung länger als zu Beginn, was auch mit der Mikrometerschraube gemessen werden konnte. Die irreversible lineare Expansion beträgt 0,3 - 0,4 %.

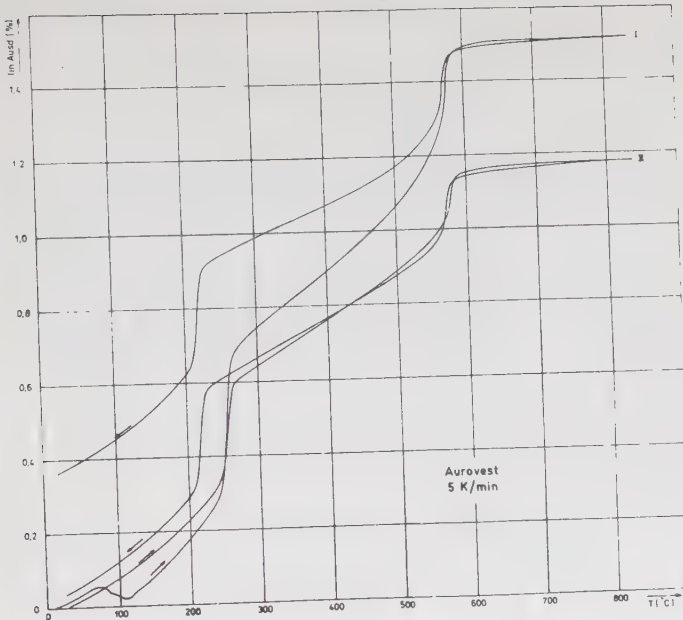


Abb. 19: Aurovest bei 5°C/min: I = 1. Durchlauf; II = 2. Durchlauf mit demselben Probestäbchen. Der Nullpunkt wurde neu eingestellt.

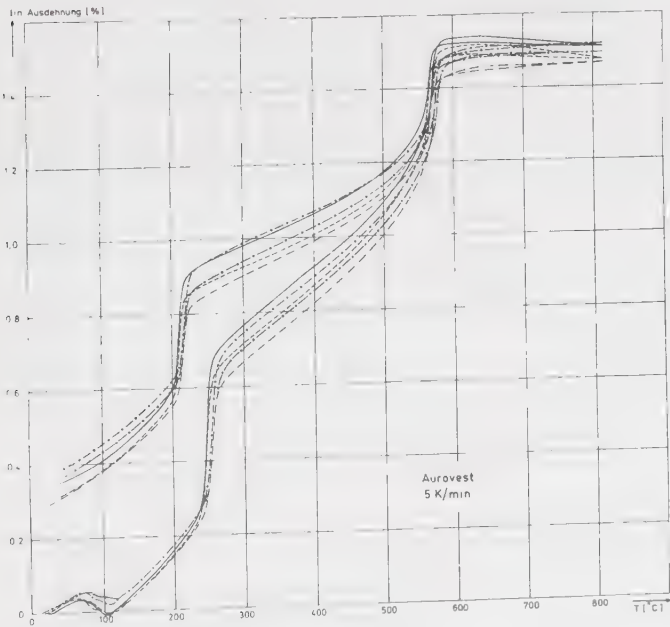


Abb. 20a: Expansionskurvenschar von Aurovest bei einer Aufheizgeschw. von 5°C/min.

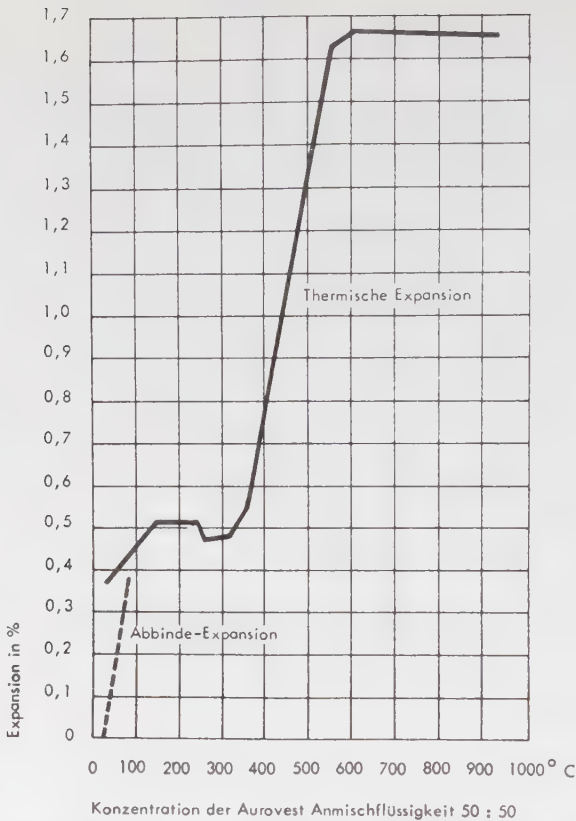


Abb. 20b: Expansionskurve von Aurovest nach Angaben der Fa. Bremer Goldschlägerei. (Vgl. dazu die von uns ermittelten Werte in Abb. 20a!) ¹⁾

Proben-Nr.	Pr.-Länge	Exp.end.	bei 700°C	bei 600°C
I	49,93	1,474	1,481	1,486
II	50,00	1,506	1,513	1,518
III	49,98	1,463	1,451	1,433
IV	49,95	1,517	1,505	1,488
V	49,97	1,490	1,485	1,468

Tab. 10: Expansionswerte der Abkühlkurven von Aurovest. Längenangaben in mm; Expansionswerte in ‰-lin.

¹⁾ Der Hersteller gibt inzwischen eine Expansionskurve an, die auch die Abkühlkurve zeigt. Da sie sich jedoch auf unverdünnte Anmischflüssigkeit bezieht, läßt sie sich nicht mit Abb. 20a vergleichen.

	Endpkt.	700°C	600°C
Arithmet. Mittel	1,490	1,487	1,479
Variationsbreite	0,054	0,063	0,085
Durchschn. Abweich.	0,017	0,018	0,022
Standartabweichung	0,0005	0,0006	0,0010
Prozentuale Streuung	1,50	1,64	2,10

Tab. 11: Statistische Auswertung der Aurovest Abkühlkurven.

Proben-Nr.	Pr.-Länge	Exp.end.	bei 700°C	bei 600°C
I	49,92	1,127	1,117	1,106
II	49,90	1,149	1,149	1,144
III	49,97	1,179	1,181	1,179
IV	49,83	1,145	1,143	1,140
V	50,00	1,163	1,157	1,155

Tab. 12: Expansionswerte der Abkühlkurven von Deguvest HFG in
%-lin. Längenangaben in mm.

	Endpkt.	700°C	600°C
Arithmet. Mittel	1,153	1,149	1,145
Variationsbreite	0,052	0,065	0,073
Durchschn. Abweich.	0,015	0,016	0,018
Standartabweichung	0,0004	0,0006	0,0007
Prozentuale Streuung	1,65	2,05	2,31

Tab. 13: Statistische Auswertung der Deguvest HFG Abkühlkurven.

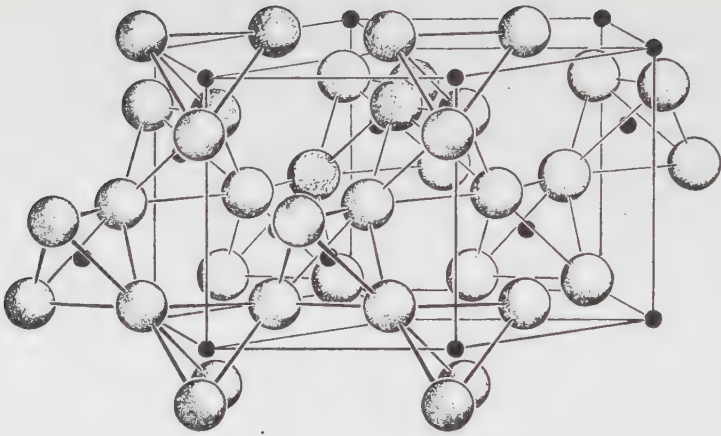


Abb. 21: Kristallgitter von β -Quarz. Es sind in der Abb. nur die vorderen SiO_4 -Tetraeder dargestellt. Anordnung in einer Rechtsschraube. Si = kleine schwarze Kugeln (nach Landolt).

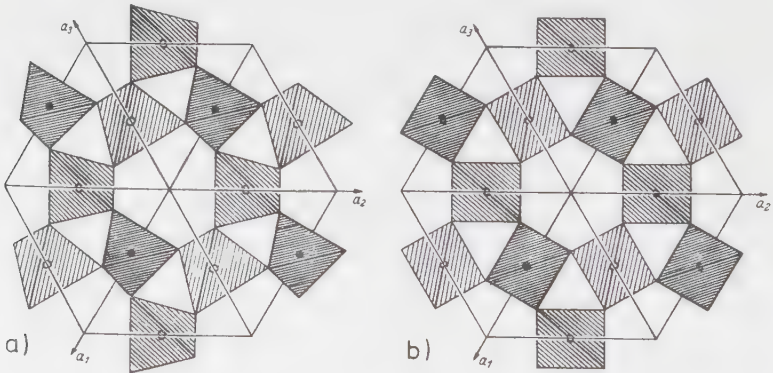


Abb. 22: a) α -Quarz bei $T < 575^\circ\text{C}$; Projektion auf (0001). Gitterkonstante $a = 4,91$; $c = 5,39$.
b) β -Quarz bei $T > 575^\circ\text{C}$; Projektion auf (0001). Gitterkonstante $a = 5,01$; $c = 5,47$. (nach Landolt)

6.2.5 Deguvest H.F.G.

Wie sich bei der chemischen Analyse herausstellte sind Deguvest und Aurovest sehr ähnlich zusammengesetzt (vgl. 4.4). Erwärmt man Deguvest (Abb. 23,24) so erscheint bei 75°C der Ansatz einer Kontraktion, wie wir sie bei Aurovest beobachten konnten. Im 2. Durchlauf ist dieser Sprung verschwunden. Er entsteht durch die Abgabe von interkristallinem Wasser und die Zersetzung von Magnesiumammoniumphosphat zu Magnesiumpyrophosphat (vgl. 6.2.4). Diese Kontraktion wird überlagert von der stärkeren Expansion des Polykieselsäuregels. Auffallend ist dann eine reproduzierbare Kontraktion zwischen 200 und 230°C, der sich die α - β -Cristobalit-Inversion überlagert. Der prozentuale Inversionsbeitrag ist kleiner als bei der Wiederholungsmessung und beim Abkühlen. Es handelt sich hier um die in der angelsächsischen Literatur unter der Bezeichnung "green shrinkage" bekannte Kontraktion (22), die auch beim Trocknen von silikatgebundenen Einbettmassen auftritt. Sie ist Ausdruck des Überganges von weichem Polykieselsäuregel in ein hartes konzentriertes Gel.

Über 300°C zeigt die Dilatationskurve von Deguvest eine ständig wachsende Steigung, die schließlich bei 575°C in den für die α - β -Quarz-Inversion typischen sprunghaften Anstieg übergeht. Die Einbettmasse hat dann eine Expansion von etwas über 1,1 %-lin erreicht. Über 575°C zeigt die Kurve im Gegensatz zur Aurovestkurve noch einen leichten Anstieg, der bei 680°C in ein Abfallen übergeht. Diese leichte Kontraktion, die sich aus Kurve II nicht herauslesen läßt, hat ihre Ursache in der Umwandlung des Polykieselsäuregels zu Cristobalit bei Temperaturen über 680°C.

Die Fa. Degussa gibt die thermische Expansion ihrer Einbettmasse Deguvest HFG bei einer Flüssigkeitskonzentration von 75 % mit 1,40 %-lin an. Unsere Messungen ergaben am Ende des Aufwärmvorganges bei gleicher Flüssigkeitskonzentration eine durchschnittliche Expansion von 1,15 %-lin (Tab. 13). Bei einer Variationsbreite von 0,05 %-lin ergab sich eine prozentuale Streuung von 1,65 % (Tab. 13).

Wird die Einbettmasse abgekühlt, so läuft die Expansions-

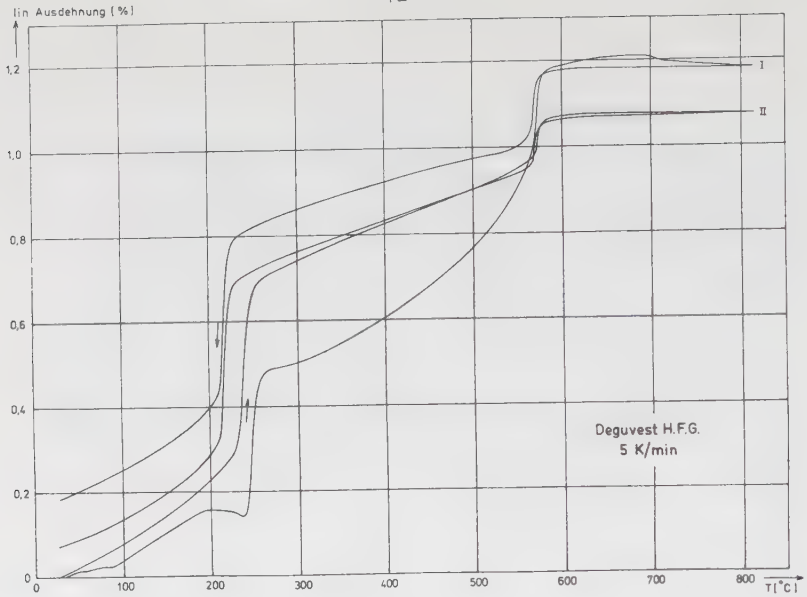


Abb. 23: Deguvest HFG bei 5°C/min Temperaturänderung. I = 1. Durchlauf
II = 2. Durchgang mit derselben Probe; der Nullpunkt wurde
neu eingestellt.

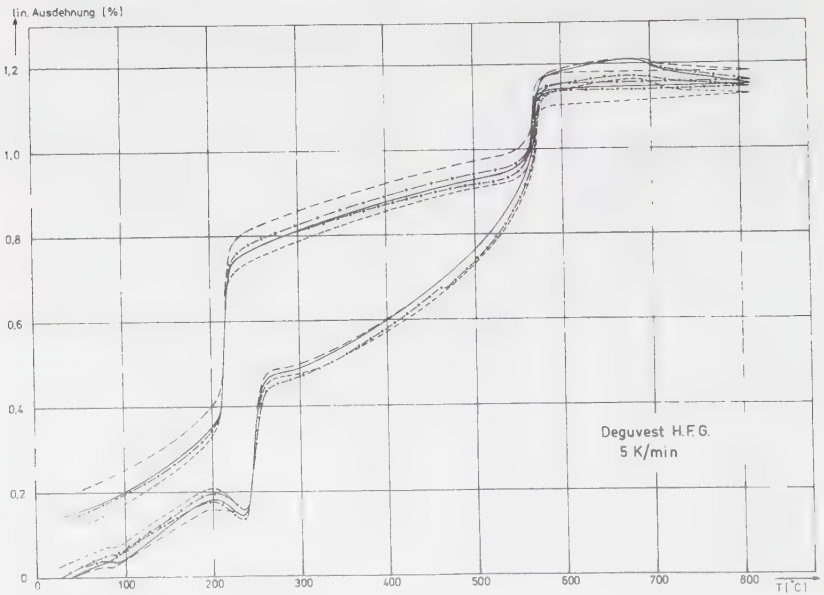


Abb. 24: Kurvenschar von Deguvest HFG (75 ') bei einer Aufheizgeschwin-
digkeit von 5°C/min.

kurve, wie wir schon an der Aurovestkurve beobachten konnten, nahezu ohne Expansionsverlust horizontal zurück, bis sie die Temperatur der β - α -Quarz-Inversion erreicht hat. Die durchschnittlichen Expansionswerte betragen sowohl bei 700°C als auch bei 600°C jeweils 1,15 %-lin (Tab. 12). Die Abkühlkurve verläuft auch im weiteren Bereich analog zur Abkühlkurve von Aurovest.

7. Diskussion der Ergebnisse

7.1 Abbindeexpansion

7.1.1 Gipshaltige Einbettmassen

Wie die Messungen ergaben, weisen die gipshaltigen Einbettmassen zu Beginn des Abbindevorganges zuerst eine Kontraktion und dann erst eine Expansion auf. Diese Expansion ist jedoch nicht wie HEHRING (8) behauptet umso größer, je höher der Gipsanteil der Einbettmasse ist, sondern genau umgekehrt dann größer, wenn der Gipsanteil kleiner und der SiO_2 -Anteil größer ist (vgl. S. 14f). So ergibt sich bei Bayer DC mit einem Gipsgehalt von 48 % im Durchschnitt eine Abbindeexpansion von 0,11 %-lin, während Luster Cast mit einem Gipsgehalt von 28,4 % eine Abbindeexpansion von durchschnittlich 0,34 %-lin erreicht. Wie die Tabellen 2 und 3 zeigen, liegen die Expansionswerte bei allen Luster Cast Proben deutlich höher als bei Bayer DC.

Beide Einbettmassen zeigen jedoch beträchtliche Streuungen: bei Bayer DC 72,7 % (Variationsbreite 0,08 %-lin), bei Luster Cast 67 % (Variationsbreite 0,23 %-lin). Diese große Streuung dürfte auf ein unterschiedliches Binder-Quarz-Verhältnis bei den einzelnen Proben zurückzuführen sein. Dieses unterschiedliche Verhältnis konnte bei der Messung der thermischen Expansion an Hand einer reziproken Korrelation zwischen der Höhe der Peaks bei 100°C und der thermischen Endexpansion (Abb. 15) nachgewiesen werden. Da alle Proben derselben Packung entstammen, kann dies drei Ursachen haben: entweder ist die Einbettmasse vom Hersteller schlecht durchgemischt, oder es spielten

sich während des Transportes oder der Lagerung Entmischungsprozesse ab. Die dritte und wahrscheinlichste Möglichkeit ist, daß sich durch das Rütteln nach dem Anrühren die SiO_2 -Kristalle sedimentieren, wodurch sich das Verhältnis am Boden der Muffel zugunsten des Quarzes (= höhere Abbindeexpansion) verschiebt und sich weiter oben zugunsten des Gipses (= geringere Abbindeexpansion) verändert. Da wir jeweils nur eine kleine Menge der angerührten Einbettmasse zur Messung verwendeten, stellen unsere Proben Situationsbilder aus den verschiedenen Höhen der Muffel mit ihren verschiedenen Binder-Quarz-Verhältnissen dar. Deshalb ist es angebracht, die Einbettmasse vor Gebrauch kräftig durchzumischen und beim Einbetten auf zu starkes und zu langes Rütteln zu verzichten, da sonst das Wachsmo-
dell im oberen Drittel der Gußform in einen Bereich mit geringerer Abbindeexpansion gerät.

Beide gipsgebundenen Einbettmassen haben eine relativ lange Verarbeitungsphase. Der Expansionsbeginn liegt bei Luster Cast im Mittel bei 11 min (Tab. 3), bei Bayer DC bei 19 min (Tab. 2). Die kürzere Zeit von Luster Cast dürfte auf den geringeren Gipsgehalt der Einbettmasse zurückzuführen sein. Der NaCl-Gehalt von Bayer DC wirkt sich nach WEIKART (27) beschleunigend auf die Abbindezeit von Gips aus.

Als weiteres Ergebnis muß festgestellt werden, daß eine Erhärtszeit von 30 min, wie sie in der Praxis oft gewählt wird, zu kurz ist. Bayer DC hat die Endexpansion der Abbindeung im Mittel nach 85 min erreicht, Luster Cast nach 88 min. Es wäre also besser die Muffel vor dem Vorwärmen 90 min stehen zu lassen, damit sich die Abbindeexpansion voll entwickeln kann.

7.1.2 Phosphatgebundene Einbettmassen.

Die beiden phosphatgebundenen Einbettmassen zeigen bei der Abbindeung eine sehr starke Erwärmung (Abb. 4 c,d; Tab. 1). Wie weit diese Erwärmung vor Erstarrungsbeginn zu einer Expansion bzw. Deformation der eingebetteten Wachstform führt, soll hier außer Acht gelassen werden. Für den Endwert der Abbindeexpansion spielt sie jedenfalls keine Rolle mehr, da die Einbett-

masse nach Erreichung des Temperaturmaximums rasch wieder abkühlt.

Die Abbindekurven zeigen im Gegensatz zur Theorie (vgl. 5.2.3) keine Kontraktion. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Der Anteil des Binders ist im Vergleich zum SiO_2 -Anteil so gering, daß er in den Räumen zwischen den SiO_2 -Kristallen genügend Platz hat. Beim Auskristallisieren des Ammoniummagnesiumphosphats spielt sich dann der gleiche Vorgang ab wie beim Auskristallisieren von Gipsdihydrat; die Kristallisation wird durch SiO_2 -Kristalle gestört, was zu einer Kräftebildung in Richtung des Kristallwachstums führt. Die vektorielle Summe all dieser Kräfte führt wiederum zur Volumenvergrößerung der Probe.

Die Einbettmasse Aurovest begann im Durchschnitt nach 5 min (Tab. 4) zu expandieren, bei Deguvest nach 7 min. Diese etwas längere Verarbeitungsbreite von Deguvest ist auf den geringeren pH-Wert der Flüssigkeit und auf den etwas höheren Bindergehalt zurückzuführen. Die Abbindereaktion wird durch ein alkalisches Milieu beschleunigt. Die Endexpansion wird bei Aurovest nach durchschnittlich 44 min erreicht, bei Deguvest nach 81 min. Auch hier ist also eine Aushärtungszeit von 30 min zu kurz.

Die Expansionswerte zeigten auch hier wie bei den gipshaltigen Einbettmassen beträchtliche Streuungen: bei Aurovest 100 %, bei Deguvest 73,4 %. Diese Streuungen sind wahrscheinlich auch hier durch das unterschiedliche Verhältnis zwischen Binder und feuerfester Füllsubstanz (= SiO_2) bei den einzelnen Proben bedingt.

7.1.3 Angaben der Hersteller

Einbettmasse	Fa.-Angabe	gemessene Werte ($\bar{x}$)
Bayer DC	---	0,11 %
Luster Cast	0,3 - 0,5 %	0,34 %
Aurovest	0,37 %	0,38 %
Deguvest HFG	0,32 %	0,33 %

Tab. 13: Vergleich zwischen den Herstellerangaben und den ermittelten Werten der linearen Abbindeexpansion.

Wie Tab. 13 zeigt stimmen die Herstellerangaben bei Luster Cast, Aurovest und Deguvest mit den von uns gemessenen durchschnittlichen Abbindeexpansionswerten überein. Die Fa. Bayer macht keine Angaben über die Abbindeexpansion ihrer Einbettmasse Bayer DC.

7.2 Thermische Expansion

7.2.1 Gipsgebundene Einbettmassen

Die beiden Einbettmassen Bayer DC und Kerr Luster Cast haben einen charakteristischen Kurvenverlauf, der geprägt ist von der Überlagerung der Gipskontraktion ab 100°C (Abb. 13) mit der Expansion der SiO_2 -Kristalle. Unterschiede zwischen den beiden Kurven treten durch den höheren Gipsgehalt von Bayer DC auf. Bei Luster Cast ist deshalb das Maximum bei 100°C und die Kontraktion über 300°C weniger deutlich ausgebildet. Ein Vergleich der Abbildungen 13 und 14a zeigt deutlich, daß der hohe Gipsanteil von 48 % bei Bayer DC für die starke Kontraktion über 300°C verantwortlich ist. Er bedingt auch die geringere Endexpansion von 0,72 %-lin gegenüber 1,26 %-lin bei Luster Cast. Bayer versucht die Expansion durch einen NaCl-Zusatz zu verbessern. Laut HEHRING (8) soll ein NaCl-Zusatz von 0,5 % die Gipskontraktion ausgleichen und somit eine Steigerung der thermischen Expansion um mehr als 0,6 %-lin bewirken. Die Praxis zeigt jedoch noch einen anderen Effekt des NaCl: es bewirkt die schnelle Oxidation aller mit der Einbettmasse in Berührung kommender metallischen Instrumente durch Chloridbildung.

Für das zahntechnische Gußverfahren ist jedoch nicht allein die Aufheizkurve von Interesse, sondern vor allem auch die Expansionswerte zu Beginn der Abkühlung, da sich bei den heutigen Gußverfahren Gußverzugszeiten nicht vermeiden lassen. Die Abbildungen 14a und 18 zeigen, daß die Expansionswerte beim Abkühlen der Muffel schnell abfallen. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß bei Verwendung dieser Einbettmassen die Gußverzugszeit so kurz wie möglich gehalten werden muß. FINGER (4) gibt an, daß Luster Cast über 500°C keine Expansion mehr

zeigt, und man deshalb schon bei einer Muffeltemperatur von 500°C die Metallschmelze einfließen lassen kann. Unsere Kurven beweisen jedoch das Gegenteil (Abb. 18). Es ist deshalb angebracht, die Einbettmasse bis auf 700°C vorzuwärmen.

7.2.2 Phosphatgebundene Einbettmassen

Die Expansionskurven von Aurovest und Deguvest unterscheiden sich grundlegend von den Kurven der gipsgebundenen Einbettmassen. Sie sind charakterisiert durch zwei starke Expansionsphasen: die erste zwischen 230 und 260°C durch die Transmission von α - zu β -Cristobalit und die zweite bei 575°C durch die Inversion von α - zu β -Quarz. Die Deguvestkurve unterscheidet sich durch zwei Kontraktionsphasen zwischen 230 und 260°C und über 680°C von der Aurovestkurve. Beide Kontraktionen sind typisch für die Reaktion eines kolloidalem Polykieselsäuregels (22), wie es bei silikatgebundenen Einbettmassen entsteht. Dabei ist nach SKINNER (22) die 1. Kontraktion dadurch bedingt, daß sich unter Abgabe von Wasser ein konzentriertes hartes Gel bildet. In der Dilatationskurve, die FINGER (4) in seiner Abb. 5 veröffentlicht, ist diese Kontraktion nicht zu sehen. Auch ist FINGER der Ansicht, daß sich MgNH_4PO_4 bei 410°C zu Magnesiumpyrophosphat zersetzt. Dies geschieht nach VOGEL (24) et al. jedoch schon bei 100°C . SKINNER (22) gibt auch an, daß bei Temperaturen über 680°C das Polykieselsäuregel in Cristobalit zurückverwandelt wird. Hier ist FINGER (4), dessen Dilatationskurve keine Kontraktion zeigt, ebenfalls anderer Meinung: er glaubt, daß bei dieser Temperatur die Umwandlung einer kristallinen Metaphosphatphase abläuft.

Die Unterschiede in den Expansionskurven lassen den Schluß zu, daß die Anmischflüssigkeit von Deguvest, wie auch KNISCHEWSKI (12) meint, Äthylsilikat enthält, während die Anmischflüssigkeit von Aurovest aus einer wässrigen Lösung von SiO_2 besteht. Dieser SiO_2 -Zusatz in der Anrührflüssigkeit ergibt nach WEIKART (27) eine erhebliche Steigerung der thermischen Expansion.

Beim Abkühlen zeigen beide Einbettmassen im Gegensatz zu den gipshaltigen Einbettmassen bis zur β - α -Quarz-Inversion so gut wie keine Kontraktion. Dies ist sehr günstig, da aus diesem

Grunde durch die Gußverzugszeit kein Expansionsverlust entsteht.

7.2.3 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Expansionswerte muß eine der ersten Forderungen an eine Einbettmasse sein. Erst wenn sie gegeben ist, ist es sinnvoll F/P zu variieren. Wie die Vorversuche zur thermischen Expansion ergaben, traten bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $10^{\circ}/\text{min}$ Streuungen von 30,2 % (Bayer DC), 23 % (Luster Cast) und 11,7 % (Aurovest) auf. Erst bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $5^{\circ}/\text{min}$ und weniger ist die Streuung von der Aufheizgeschwindigkeit unabhängig. Bayer DC zeigte dann eine prozentuale Streuung von 4,9 %, Luster Cast 2,3 %, Aurovest 1,5 % und Deguvest 1,65 %. Daß keine geringere Streuung erzielt werden konnte, liegt daran, daß die Mengenverhältnisse zwischen Binder und feuerfester Substanz ungleich sind. Man erkennt dies bei den gipsgebundenen Einbettmassen an der umgekehrten Korrelation zwischen der Höhe der Peaks bei 100°C und der endgültigen Expansion (Abb. 15 a+b). Die gestrichelte und die durchgezogene Kurve haben bei 100°C zusammen den höchsten Peak, sie haben also den größten Gipsanteil; infolgedessen haben sie am Ende des Aufwärmvorganges auch die niedrigsten Expansionswerte (Abb. 15 b). Bei der Strich-Kreuz-Kurve (- + -) verhält es sich genau umgekehrt. Eine so geringe Streuung ist jedoch akzeptabel. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß es nötig ist, die Aufheizgeschwindigkeit in der Praxis erheblich zu senken. Auch ist es ungünstig die Muffeln nach dem Austreiben des Wachses in einen 750°C heißen Ofen zu stellen, da hierbei keine Temperaturregelung möglich ist.

7.2.4 Herstellerangaben

Wie Tab. 14 zeigt, stimmen die Firmenangaben nur bei Luster Cast mit den von uns ermittelten Werten überein. Bei Aurovest ermittelten wir höhere Expansionswerte, bei Deguvest liegt die Firmenangabe nach unseren Messungen um 0,25 %-lin zu hoch. Gravierend ist der Unterschied bei Bayer DC. Hier konnte noch nicht

Einbettmasse	Fa.-Angabe	gemessene Werte ($\bar{x}$)
Bayer DC	1,7 %	0,72 %
Luster Cast	1,2 - 1,4 %	1,25 %
Aurovest	1,30 %	1,49 %
Deguvest	1,40 %	1,15 %

Tab. 14: Vergleich der Firmenangaben und der von uns gemessenen Werte der linearen thermischen Expansion.

einmal die Hälfte der angegebenen Expansion erreicht werden. Auch die Expansionskurven in den Herstellerprospekten weichen oft sehr stark von den wirklichen Gegebenheiten ab. (vgl. Abb. 14 a+b; 20 a+b) Bei allen vier Einbettmassen fehlen im Verarbeitungsprospekt Angaben über die Abkühlkurve, die doch wesentlich wichtiger als die Expansionskurve ist.

8. Zusammenfassung der Arbeit

In der Arbeit werden die beiden gipsgebundenen Einbettmassen Bayer DC und Luster Cast und die beiden phosphatgebundenen Einbettmassen Aurovest und Deguvest HFG mit folgender Fragestellung untersucht:

- Können mit diesen Einbettmassen reproduzierbare Expansionswerte erzielt werden?
- Ist die in der Praxis gewählte Aufheizgeschwindigkeit richtig?
- Inwieweit sind die Angaben der Hersteller richtig, die bisher ohne genormte Meßmethoden ermittelt wurden?

Da sich die Gesamtexpansion der Einbettmasse wie folgt zusammensetzt, $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{Einbettm.}} = \sum (\text{Abbindeexp.} + \text{therm. Exp.})$, wird sowohl die Abbindeexpansion als auch die thermische Expansion exakt gemessen. Die thermische Expansion wird während des Aufheizvorganges und während der Abkühlung gemessen, da nur die Abkühlkurve Aufschluß über Expansionsveränderung infolge Gußverzugszeit gibt.

Beide Meßreihen werden mit dem neuentwickelten Dilatometer TMA 500 der Fa. Haereus durchgeführt, das sich durch Probenan-

ordnung, gewichtloses Messen, große Temperaturkonstanz und starke Auflösung sehr gut eignet.

Es wird gezeigt, daß alle vier Einbettmassen keine reproduzierbaren Abbindeexpansionswerte, dafür aber gut reproduzierbare thermische Expansionswerte ergeben. Die ideale Aufheizgeschwindigkeit kann mit $5^{\circ}/\text{min}$ angegeben werden. Bei Luster Cast, Aurovest und Deguvest HFG stimmen die ermittelten Abbindeexpansionswerte mit den Firmenangaben überein. Die thermischen Expansionswerte dagegen stimmen nur bei Luster Cast exakt mit den Ergebnissen der Untersuchung überein. Am stärksten weicht die ermittelte thermische Expansion bei Bayer DC von den Herstellerangaben ab. Ferner wird festgestellt, daß die Firmen keine Angaben über die Abkühlkurven machen, was wünschenswert und notwendig wäre.

Literatur:

- 1 Diana, H.S.: Dilatometersversuche zur Bestimmung des thermischen Verhaltens von Einbettungsmassen für den Goldguß. Schweiz. Mschr. Zahnheilk. 74, 940 (1964)
- 2 Eichner, Karl: Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe und ihrer Verarbeitung. Heidelberg² 1970
- 3 Fachnormenausschuß Dental im Deutschen Normenausschuß (DNA): Normentwurf für Einbettmassen für Dentaedelmetall-Legierungen, Vorlage 0013919 Pforzheim Juli 1973.
- 4 Finger, W.: Thermische Untersuchungen an Einbettmassen. Dtsch. zahnärztl. Z. 28, 598-604 (1973)
- 5 Franz, G.: Abbindezeit von Gips. Dtsch. zahnärztl. Z. 28, 677-682 (1973)
- 6 Gardemin, H.: Über das Volumenverhalten von Hartgipsen und Modellzementen. Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 367 (1968)
- 7 Gehre, G.: Experimentelle Untersuchungen zur festen Schwindung zahnärztlicher Legierungen. Dtsch. Stomat. 17 (1967) 1,20
- 8 Hehring, H.: Einbettmassen, in Eichner, Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe. Hüthig-Verlag Heidelberg² 1970
- 9 Hollemann, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter & Co, Berlin⁷¹⁻⁸⁰, 1971.
- 10 Henning, G.: Private Mitteilung der Fa. Haereus.
- 11 Henning, G.: Ein neues System für die Thermoanalyse, GIT, H 12, 1973.
- 12 Knischewski, F.: Die theoretischen Grundlagen der Zahnprothetik, Teil II Werkstoffkunde: Metalle. München¹¹ 1970.
- 13 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. spez. Band I, 4. Teil, Berlin 1961.
- 14 Lenz, E., Welker, D.: Untersuchungen der Abbindeexpansion und des Thermovolumetrischen Verhaltens von Einbettmassen. Dtsch. Stomat. 22, 161 (1972)
- 15 Lyom, H.W., Dickson, G. und Schoonover, I.C.: The mechanism of hygroscopic expansion in dental casting investments. I. den. Res. 34, 44 (1955)
- 16 Marx, H.: Auswirkungen der sog. Schnelleinbettung durch Super Setting-Zusatz. Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 367 (1968)

- 17 Marxkors, R.: Werkstoffe in der zahnärztlichen Praxis. Frankfurt a.M. 1972
- 18 Prenz, D.: Untersuchungen über Veränderungen der Einbettmassen im Vakuum. Dtsch. Stomat. 14, 241-262 (1964).
- 19 Rehberg, H.J.: Untersuchungen über eine neue Einbettmasse für den Guß hochschmelzender Legierungen. DZMK 22, 193 (1955)
- 20 Rehberg, H.J.: Untersuchungen zur Abhängigkeit d. thermischen Expansion von Einbettmassen. Dtsch. zahnärztl. Z. 25, 852 (1970)
- 21 Schnell, Mumford, Phillips: An Evolution of Phosphate Bonded Investments Used With a High Fusing Gold Alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 13, Number 2 (1963)
- 22 Skinner, E.W.: The Science of Dental Materials. W.B. Saunders Comp. Philadelphia and London 1957
- 23 Souder, W., Paffenberger G.C.: Circular of the National Bureau of Standards C 433, Physical Properties of Dental Materials, Washington 1942
- 24 Vogel, v. H.U.: Chemiker-Kalender. Berlin/Heidelberg/New York 1966
- 25 Voss, R.: Zu speziellen Fragen der Gußtechnik. Dtsch. zahnärztl. Z. 22, 1220 (1967)
- 26 Voss, R.: Rationalisierung der Überkronung von Zähnen. Dtsch. zahnärztl. Z. 21, 454 (1966)
- 27 Weikart, Paul: Werkstoffkunde für Zahnärzte. München ⁴1966
- 28 Weikart, Paul: Grenzen und Prüfung der Gußgenauigkeit. Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 897 (1957)
- 29 Wagner, E.: Über zweckmäßige Werkstoffe für Brückenarbeiten. Dtsch. zahnärztl. Z. 20, 2 (1965)
- 30 Wagner, E.: Schmelzen und Gießen. In: Eichner, K.: Leitfaden zahnärztlicher Werkstoffe. Heidelberg ²1970

Lebenslauf

Am 19. 10. 1949 wurde ich, Otto Springer, in Krumbach/Schwaben geboren.

Von 1955 bis 1960 besuchte ich die Volksschule in Krumbach und trat anschließend in das Simpert-Kraemer-Gymnasium in Krumbach ein. 1969 legte ich dort am mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich das Studium der Zahnmedizin an der Ludwig-Maximilians-Universität in München und legte nach dem Wintersemester 1971/72 die zahnärztliche Vorprüfung ab. Die zahnärztliche Prüfung bestand ich im Wintersemester 1974/75.

Für die Überlassung des Themas, die freundliche Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. Dr. Peter Fuchs herzlich danken. Ebenso möchte ich Herrn Dr. Gerd Henning von der Firma Haereus in Hanau für die wertvollen Ratschläge und die interessanten Anregungen, sowie für die Bereitstellung des Meßgerätes meinen herzlichsten Dank aussprechen.

